

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Ecole Doctorale N°601
*Mathématique et Sciences et Technologies
de l'Information et de la Communication*
Spécialité : Mathématiques et leur interactions
Par

Hala GHAZI

Modélisation d'écoulements compressibles avec transition de phase et prise en compte des états métastables

Thèse présentée et soutenue à NANTES, le 16 novembre 2018
Unité de recherche : CNU 26

Rapporteurs avant soutenance :

M. Vincent Giovangigli, Directeur de recherche CNRS, École Polytechnique Palaiseau
M. Olivier Hurisse, Ingénieur de recherche, EDF Chatou

Composition du jury :

Présidente : Mme. Sylvie Benzoni, Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon 1
Examineurs : M. Christophe Berthon, Professeur des universités, Université de Nantes
Mme. Gloria Faccanoni, Maître de conférences, Université de Toulon
Dir. de thèse : M. François James, Professeur des universités, Université d'Orléans
Co-dir. de thèse : Mme. Hélène Mathis, Maître de conférences, Université de Nantes

"Si nous savions ce que nous faisons, cela ne s'appellerait plus de la recherche, n'est-ce pas ?"

Albert Einstein

À mes parents et mes deux sœurs Hiba et Rayane ...

Remerciements

Comment commencer ce manuscrit sans remercier toutes les personnes sans lesquelles ce travail n'a jamais pu être accompli ?

Je m'adresse tout d'abord à mes deux chefs Hélène et François. Je vous remercie vivement pour tout le temps que vous m'avez accordé, vos précieux conseils, votre patience, votre encouragement et surtout votre gentillesse. Je n'oublierai jamais le premier jour où j'ai rencontré Hélène dans un cours de M2 MFA, elle nous a demandé d'écrire sur un papier ce que l'on aimerait faire après notre master. J'ai noté alors « mon but est de continuer en thèse dans le domaine des EDPs hyperboliques et analyse numérique ». Le premier merci est alors à toi Hélène d'avoir bien lu ma phrase débutante et d'avoir eu confiance en moi pour m'accorder le titre de « première thésarde d'Hélène Mathis ». À toi François, un grand merci de m'avoir toujours bien guidée, je me rappelle de ta phrase prononcée en avril 2017 à Paris : « Prends les vacances Hala, t'inquiète pas. Tout va être débloqué un jour. » Merci pour tes appels téléphoniques qui m'ont donné un coup de courage surtout dans les moments où je me sentais bloquée.

Ensuite, je remercie chaleureusement mes deux rapporteurs Vincent Giovangigli et Olivier Hurisse. Merci pour tout le temps que vous m'avez attribué en rapportant ma thèse. Merci d'avoir eu la patience de me relire et de votre bienveillance dans la rédaction de vos rapports. Merci pour vos remarques très pertinentes et vigilantes qui ont amélioré mon manuscrit.

Aussi, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse : Sylvie Benzoni, Gloria Faccanoni et Christophe Berthon. Merci d'avoir pris le temps pour assister à ma soutenance malgré votre emploi du temps très chargé. Un merci particulier à Christophe qui a réussi à m'introduire les EDPs hyperboliques d'une manière assez sympa et délicate. Merci d'être un bon prof capable de bien diriger scientifiquement ses étudiants. Merci aussi pour encadrer mon stage de fin d'études. Merci pour tous les conseils qui ont amélioré mes présentations orales.

Je passe maintenant à remercier une personne qui m'a accompagné scientifiquement dès mon master 2. Merci à toi Nicolas Seguin, pour toute ta disponibilité et pour toutes les discussions qui ont pu me mettre sur le bon trajet. Merci pour l'échange par mails surtout durant ma deuxième année de thèse. Merci pour ton support, tes conseils. Merci d'être un membre actif et efficace dans mon comité de thèse. Merci encore pour m'avoir donné la chance de travailler avec toi et Samuel Kokh. Merci Samuel pour le temps que tu m'a accordé surtout lors du GDR MANU en octobre 2016 à Saint Valéry sur Somme.

Je tiens également à remercier Christophe Josseland et Philippe Helluy pour avoir constitué avec Nicolas mon comité de thèse durant ces trois années. Merci pour votre temps, conseils et vos précieuses remarques. Merci d'avoir fait les déplacements pour assister à mon mi-Parcours. Merci !

Merci à Jean-Marc Hérard, Frédéric Coquel, Nina Aguillon, pour votre encouragement lors de mes présentations à GT MANON et GDR MaNu à Roscoff.

Merci au laboratoire LJLL qui m'a accordé un endroit pour travailler lors de mes déplacements à Paris.

Je tiens à remercier maintenant les membres sans lesquels aucune des démarches administratives ne serait accomplie. Merci à vous : Ana Paula, Anaïs, Annick, Brigitte, Katrin et Stéphanie. Sans vous, je me sentais perdue dans les ordres de missions pour accomplir mes nombreux déplacements nationaux et internationaux. Merci particulièrement à Brigitte et Stéphanie pour avoir éclairci mes droits en tant que doctorante. Merci à Éric et Saïd pour votre aide, votre temps pour régler les problèmes de mon ordinateur. Merci surtout Éric d'être toujours présent pour débloquer les problèmes de connexion dans mon nouveau bureau. Merci pour avoir installé tous les logiciels dont j'avais besoin.

Merci pour tous les professeurs, maîtres de conférences du laboratoire de mathématiques de Jean Leray d'avoir constitué une très grande richesse en mathématiques au sein de l'Université de Nantes.

Merci spécifiquement à Xavier Saint-Raymond, Laurent Guillopé et Éric Paturol pour leurs conseils pédagogiques et scientifiques au niveau des travaux dirigés que j'ai donnés avec eux. Merci à Xue Ping Wang, Benoît Grébert pour m'avoir introduit l'analyse semi classique et la dynamique Hamiltonienne. Merci à Joe Viola et Baptiste Chantraine pour leur encadrement de mon séminaire des étudiants en M2. Merci pour Frédéric Héreau pour son support et sa gentillesse. Merci à François Jauberteau pour son encouragement et son bonjour spécial. Merci pour Samuel Tapie pour sa gentillesse et son sourire permanent. Merci à Marianne Bessemoulin et Anaïs Crestetto pour être toujours présentes à m'écouter et conseiller. Merci aux géants mathématiciens François Laudénbach et Bernard Helffer. Merci à Gilles Carron à son respect, son caractère sérieux et sa précieuse signature. Merci à Vincent Colin pour être un référant de l'école doctorale. Merci à Mazen Saad et Françoise Foucher pour leur gentillesse et surtout leur soutien scientifique.

Il est maintenant le temps d'adresser à ceux qui animent le laboratoire LMJL : les doctorants. Je commence par remercier mes co-bureaux de la troisième année, merci à Solène pour tous les moments passés ensemble dans le bureau, les conférences et parfois les séminaires d'équipe. Merci pour ta bonne humeur, ta gaieté. Merci de m'avoir convaincu de manger le Homard et les huîtres. Merci pour les discussions faites sur notre trajet à Paris et Roscoff. Merci pour le dîner chez toi avec Benjamin. Merci pour être une amie. Hélène je te remercie pour ton caractère calme, ton sourire. Merci pour m'apprendre le jeu de « SET » et « DOBBLE ». Merci à toutes les deux Solène et Hélène pour m'avoir proposé de rejoindre votre bureau afin de créer le bureau des filles. Merci à El Houssein pour sa gentillesse et pour m'avoir sauvée à Roscoff en réparant mes chaussures cassées. Merci à Thomas G. pour sa sagesse et son caractère calme. Merci d'avoir supporté les chuchotements avec Zeinab et Maha. Merci à Noémie et pour son beau sourire, sa bonté et sa gentillesse. Merci à Thomas B. pour me choisir prof pour apprendre le libanais. Merci pour toutes les discussions et les blagues dites sur le trajet au RU ou la cafette. Merci pour ta gentillesse et ton support. Merci à Thomas W. pour son beau caractère. Merci pour toutes les discussions scientifiques, historiques et linguistiques. Merci pour ton « ça va Hala ? » Merci à Victor Da Rocha pour sa bonne humeur, son sourire toujours présent à voix haute. Merci pour tes smiley faces dans tes présentations. Merci de m'attribuer le mot « chef » et les salutations associées. Merci à Caroline R. pour être un guide sportif du « Steps », merci de m'apprendre le « kousi kousa ». Merci à Caroline V. pour son caractère très calme, merci d'être une très bonne collègue en M2 et durant ces trois années de thèse. Merci à Germain, pour ses talents d'imiter les membres de notre fameux labo ;) . Merci à Matthieu pour toutes les discussions concernant le TD : fonctions à plusieurs variables. Merci à Côme pour son caractère hyper calme. Merci à Vytauté qui a amusé le couloir avec son beau sourire et sa gentillesse. Merci à Mathilde pour m'apprendre quelques mots en italien ;) . Merci à Guillaume et ses soirées de crêperie. Merci à Cécile, Simon, Guillem, Radek pour partager le même bureau avec moi les deux premières années de thèse. Merci au triplet Damien, Valentin et Pierre pour leurs blagues et leur caractère amusant. Merci à Olivier pour les bons moments passés ensemble à Aachen avec Florian et Victor M.D. Merci surtout à Florian de m'avoir sauvé plusieurs fois avec sa clé pass. Merci Victor M.D pour avoir toujours le temps de m'écouter et me conseiller malgré la distance. Merci à Moudhaffar pour m'apprendre quelques mots en tunisien. Un grand Merci à l'Université Libanaise et tous les profs qui m'ont accompagné dès ma première année de Licence. Merci à tous les nouveaux doctorants Anh, Trung, Fabien, Meissa, Mael. Bon courage pour votre thèse. Un grand merci pour ma famille, c'est grâce à vous que je suis arrivée là. Merci à ma maman Raoufa pour tous ses sacrifices, sa volonté, sa tendresse, son aide. Merci de m'aider à réaliser mon but dès mon enfance. Merci pour ton support, merci pour être une maman spéciale. Je t'aime ma source de vie. Mon père Kamel, je te remercie pour ton support et ta confiance en moi. Merci pour tes prières, merci d'être un tendre père à qui on peut adresser n'importe quel sujet. Merci de m'offrir tous les besoins et merci de m'apprendre la patience et l'espoir pour arriver au bout. Comment continuer les remerciements sans adresser à mes deux tendres sœurs Hiba et Rayane. Merci Hiba ma « biba » pour être mon ange. Merci d'être la sœur la plus tendre du monde. Merci de m'écouter toujours sans avoir compris nécessairement mes paroles. Tu a réussi certes à me transmettre ton espoir et ta volonté de vivre malgré ta maladie. Merci d'être la joie de la maison. Rayane le petit membre de ma

famille. C'est vrai que tu as 4 ans de moins que moi mais tu m'as prouvé que t'es plus qu'une sœur : t'es une mère, une amie, un avocat, une conseillère, un garde secret. . . Merci d'être la personne à qui je peux avoir la confiance indéterminée. Merci pour tous tes sacrifices, ta bonté, ton support, ta sagesse, ton humeur, ta gaieté. Désolée je ne peux plus continuer à citer tes bienfaits et tes qualités, je ne finirai jamais. Merci à mon beau frère Mahmoud pour avoir rejointre notre petite famille. Merci à vous tous, ma tendre famille, je suis très chanceuse de vous avoir. Merci à mon oncle Hassan qui a été pour moi un second papa. Merci pour sa présence à côté de moi dans toutes les grandes décisions. Merci aussi à toute sa famille. Merci à ma tante Sekna pour me donner tout ce que j'avais besoin : tendresse, conseils, prière. . . .

J'adresse mes remerciements maintenant à Zeinab. Je te remercie d'être plus qu'une amie pour moi. Merci d'être comme une sœur, merci pour m'écouter toujours à n'importe quelle heure. Merci pour m'avoir accompagné ces deux dernières années. Merci pour ton sourire, ton humeur, ta confiance en moi. Merci pour les voyages qu'on a réalisés ensemble, c'est sûr qu'il nous reste beaucoup à faire dans l'avenir ;) Merci pour ton aide dans les moments où j'avais besoin, merci d'être une très bonne collègue avec les pauses cafés parfois 4 fois par jour ! Merci d'être une agréable voisine « à l'exception des fois où tu insistes à frapper sur ma porte jusqu'à me réveiller ;) »

Je tiens à remercier énormément ma fidèle amie Joelle, avec laquelle je partage de jolis souvenirs surtout dans la troisième année de Licence et l'année du Master 1. Merci d'être l'avertisseur des résultats : "tol3o l 3alemet". C'est avec toi que j'ai saisi les premiers pas vers la France. C'est toi qui m'a annoncé la phrase « akhadté l visa habboula ». Merci pour être toujours prête à m'écouter sans plaindre, merci d'être interchangeable malgré la distance et les ruptures téléphoniques. Merci d'avoir confiance en moi. Merci pour les bons moments passés ensemble à Beyrouth, Versailles, Paris, Limoges, Bruxelles, Nantes et Rennes. Merci pour être présente avec moi jusqu'à ce jour. Je suis sûre que notre amitié résistera pour toujours.

Zeina ma « zanzoun », merci d'être une amie très sincère, merci de m'accompagner durant la période la plus difficile en août, merci pour tes blagues. Merci pour les voyages qu'on a réalisés ensemble à Venise, Paris, les pays de la Loire. Merci pour les séances de shopping, de cinéma et de cuisine. Merci pour les vidéos clips et les chansons créées par nous mêmes. Oui, on est les talents du futur ! Tout simplement, merci Zanzoun "5atibté".

J'adresse mes sincères remerciements maintenant à ma très chère : la jolie Tonia-Maria. merci pour ta hyper gentillesse, pour ton sourire, ton encouragement. Merci pour les très belles soirées passées ensemble chez moi ou à Casterneau. Merci d'être comme moi gourmand de sushi, ça me soulageait toujours ;) Merci pour ton support dans les périodes les plus difficiles, merci de garder toujours mes secrets, merci pour tes prières et d'avoir me considérer une meilleure amie pour toi. Grand merci pour toi et ta famille et un remerciement spécifique pour ta sœur Christine.

Je te remercie Maha pour être une bonne collègue, bonne voisine et une amie sympa. Merci pour tenter de me convaincre en vain de manger le fromage du chèvre. Merci d'être la personne avec qui je peux marcher même sous la pluie.

Je remercie Moustapha Ibrahim pour être la première personne à laquelle j'ai fait connaissance dès mon arrivée à Nantes. Merci de m'avoir accueilli à la gare de Nantes et de m'avoir accompagné surtout la première année en France. Merci pour tes conseils et pour ton encouragement. Merci à tes gentils parents. Merci d'être un frère pour moi dans la vie. Merci aussi pour ta fiancée Mira, pour son sourire et sa gentillesse.

Rafic, mon cher Rafico, merci d'être toujours à côté de moi. Je suis très fière d'avoir un fidèle ami comme toi. Grand merci à Khoder avec qui on a créé le quadruplet HJKR.

Merci pour Fatima Mroué, et tout le support qu'elle m'a donné. Bon courage pour ta troisième année de thèse.

Merci à Rym pour sa bonne amitié et son formidable sourire. Merci Houssein Nasser El dine pour ton amitié et ton proverbe de vie « mch me7rzé ma badda hl2ad ». Merci à Julia, Bernard, Mostapha H., Ismat et Kassem pour toutes nos activités, nos soirées et nos discussions. Merci pour l'organisation qui a rendu notre bureau d'Anadyl un des meilleurs bureaux associatifs.

Merci à Ahmad et pour sa célèbre phrase qui me donne l'espoir toujours « w ané mch fer2a ma3é ».

Merci à toi Carole pour être une vraie amie depuis notre première année de Licence. Merci à Mohamad R. pour m'attribuer le titre de l'État. Merci à Zakariya, Wafa, Inas, Iman, Aya, Fatima, Chantal pour tous les bons moments vécus ensemble durant ces trois années. Merci à la famille Bader avec un merci spécifique à Amin pour toutes ses blagues avec lesquelles on ne peut pas cesser de rire.

Me voilà arrivée à toi Fakhrielddine, merci de m'accompagner et de m'avoir supporté durant ma troisième année de thèse. Merci pour ta présence dans les bons moments comme dans les pires. Merci pour ton soutien, ta gentillesse, ton encouragement et ta confiance en moi. Merci pour ton caractère magnifique qui impose toujours le sourire sur mon visage malgré tout. Merci infiniment !

À toutes ces personnes et à toutes celles que j'ai oubliées (qu'elles m'en excusent) : grand merci !

Table des matières

1	Introduction générale	13
I	Partie I : thermodynamique	23
2	Introduction à la partie I	25
3	Fluide de van der Waals	31
3.1	Introduction	31
3.2	Thermodynamique d'un seul fluide	31
3.2.1	Représentation extensive	31
3.2.2	Représentation intensive	34
3.2.3	Représentation isotherme	35
3.3	Loi d'état de van der Waals	37
3.3.1	Histoire de cette loi	37
3.3.2	Représentation isotherme	37
3.3.3	Prise en compte de la température T	41
3.4	Conclusion	51
4	Équilibre thermodynamique d'un système composé de I sous-systèmes	53
4.1	Introduction	53
4.2	Équilibre thermodynamique d'un système composé de I sous systèmes	53
4.2.1	Théorème de Carathéodory et ses applications	55
4.2.2	Lien entre le théorème de Carathéodory et la règle des phases	58
4.3	Lien entre l'enveloppe convexe et la fonction biconjuguée	60
4.3.1	Caractérisation du nombre de phases possible pour la loi d'état de van der Waals	64
4.4	Problème d'optimisation isotherme	65
4.5	Conclusion	66
5	Modélisation isotherme	67
5.1	Étude du problème d'optimisation et caractérisation des états d'équilibre	68
5.2	Construction des systèmes dynamiques	70
5.2.1	Système dynamique en τ_1 et τ_2	71
5.2.2	Résultats numériques pour le système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$	78
5.2.3	Système dynamique en fraction massique et écart des volumes	88
5.2.4	Résultats numériques sur le système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$	92
5.2.5	Système dynamique en fraction massique et volumique	98
5.2.6	Résultats numériques sur le système dynamique en fractions	101
5.3	Conclusion	106

6	Modélisation avec changement de température	109
6.1	Introduction	109
6.2	Étude du problème d'optimisation	110
6.3	Systèmes dynamiques	115
6.3.1	Un système dynamique en fractions (α, φ, ξ)	116
6.3.2	Approximations numériques pour le système dynamique en fractions (α, φ, ξ)	120
6.3.3	Un système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$	126
6.3.4	Approximation numérique pour le système en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$	130
6.4	Conclusion	138
7	Conclusion de la partie I	141
II	Couplage avec la dynamique des fluides	143
8	Introduction pour la partie II	145
8.1	Quelques rappels	145
8.2	Plan de cette partie	150
9	Problème de Riemann pour le p-système	153
9.1	Introduction	153
9.2	Hyperbolicité du p -système et critère de Liu	154
9.3	Ondes simples	157
9.3.1	Ondes simples de vitesses négatives	157
9.4	Ondes multiples	164
9.4.1	Paramétrisation des ondes négatives	167
9.4.2	Ondes multiples positives	168
9.5	Existence et unicité de solution du problème de Riemann	170
9.6	Conclusion	172
10	Ondes progressives	173
10.1	Le p -système et systèmes étendus	176
10.1.1	Le p -système et ses profils de choc	176
10.1.2	Choix de termes sources de relaxation pour le p -système	177
10.2	Le p -système relaxé en (Q_{τ_1}, Q_{τ_2})	178
10.2.1	Méthode d'ondes progressives	179
10.3	Le p -système relaxé en (Q_α, Q_φ)	182
10.3.1	Méthode d'ondes progressives	183
10.4	Conclusion	186
11	Application à un système d'équations d'Euler isotherme	187
11.1	Modèle homogène isotherme en (α, φ)	190
11.1.1	Dérivation du modèle	190
11.1.2	Propriétés du modèle homogène	191
11.1.3	Structure des ondes	193
11.1.4	Approximation numérique	194
11.1.5	Approximation par splitting et traitement de la relaxation	195
11.1.6	Résultats numériques	197
11.2	Modèle homogène isotherme en $(\alpha, \Delta\rho)$	205
11.2.1	Propriétés du modèle homogène	205
11.2.2	Approximation numérique avec relaxation non instantanée	207

11.2.3	Résultats numériques avec relaxation non instantanée	207
11.2.4	Méthode de relaxation instantanée	215
11.2.5	Technique de projection	215
11.2.6	Résultats numériques pour la relaxation instantanée	217
11.3	Conclusion	225
12	Application à un système d'équation d'Euler non isotherme	227
12.1	Introduction	227
12.2	Un modèle de relaxation homogène	230
12.2.1	Dérivation du modèle	231
12.2.2	Potentiels de mélanges thermodynamiques	233
12.3	Propriétés du modèle de relaxation homogène	234
12.3.1	Hyperbolicité	234
12.3.2	Structure des ondes	237
12.4	Approximation numérique	238
12.4.1	Résultats numériques	239
12.5	Conclusion	244
13	Conclusion de la partie II	245
14	Conclusion générale et perspectives	247
	Bibliographie	249

Introduction générale

La modélisation d'écoulements compressibles avec transition de phase est un sujet central dans le contexte industriel. Un tel phénomène intervient aussi dans la vie quotidienne. On peut l'observer tous les jours en préparant l'eau chaude, pour faire le café, le thé ou même pour cuisiner des délicieux plats tels que les pâtes italiennes. Si une telle préparation peut sembler banale, elle peut s'avérer extrêmement dangereuse et entraîner l'apparition brutale, voire explosive, de vapeur d'eau. Ce phénomène est connu sous le nom de métastabilité. Les états "*métastables*" sont des états de la matière qui semblent stables mais qui changent définitivement de leur état initial dès qu'ils sont soumis à une petite perturbation de l'extérieur. Ce n'est pas de la magie mais de la métastabilité. Landau et Lifschitz [LL69] en donne une description :

"we must distinguish between metastable and stable equilibrium states. A body in a metastable state may not return to it after a sufficient deviation." La figure 1.1, représente l'apparition soudaine de bulles de va-



FIGURE 1.1 – Apparition de bulles de vapeur dans un verre d'eau surchauffée au micro-ondes. À gauche on a le verre d'eau contenant de l'eau liquide avant l'ajout de la pièce métallique. À droite, on observe une explosion et l'apparition spontanée des bulles de vapeur dans le même verre d'eau dès l'introduction de la pièce métallique. Vidéo correspondante <https://youtu.be/Kq07AgcqzQ0>.

peur dans un verre d'eau surchauffée. Pour l'obtenir, on surchauffe l'eau dans le micro-ondes en la laissant un peu plus longtemps de manière à dépasser la température d'ébullition. Après avoir sorti le verre délicatement, on plonge une petite pièce métallique et on observe l'apparition brutale de bulles de vapeur dans l'eau liquide. Il s'avère que l'eau surchauffée est métastable. L'eau liquide se maintient en état liquide bien que sa température dépasse la température d'ébullition. Elle conserve son apparence liquide jusqu'à l'instant où elle sera soumise à la perturbation extérieure. La perturbation entraîne l'apparition spontanée de bulles de vapeur dans le milieu liquide. Ce phénomène peut aussi avoir lieu dans la transformation liquide-solide de



FIGURE 1.2 – Solidification brutale de l'eau à une température inférieure à 0°C . À gauche on a une bouteille d'eau froide en état liquide. À droite on observe l'apparition de la glace dans la bouteille une fois agitée. Vidéo correspondante <https://youtu.be/NG0c9bFNk1U>.

l'eau, voir la figure 1.2 Ces observations remarquables dans la vie quotidienne, provoquent parfois des accidents graves à l'échelle industrielle. Il est donc crucial de comprendre le comportement de ces phénomènes instables.

Ce travail concerne la modélisation de tels phénomènes diphasiques. Selon l'échelle considérée pour décrire le phénomène, plusieurs modélisations sont possibles.

Dans ce manuscrit, on considère des conditions de pression et température élevées et on suppose que le milieu liquide-vapeur est suffisamment hétérogène pour considérer que l'écoulement peut être décrit par un modèle moyenné compressible proche des équations d'Euler. Il existe essentiellement deux approches de modélisation dans ce contexte : l'approche monofluide et l'approche bifluide. La première consiste à décrire le fluide comme étant une seule composante présente sous état gazeux ou liquide. Ceci peut se traduire par un modèle d'Euler fermé par une seule loi d'état qui décrit tout le comportement thermodynamique du fluide. La loi d'état de van der Waals se présente alors comme candidat pour la fermeture du système puisqu'elle préserve les états métastables pour toute température inférieure à la température critique. Néanmoins, une telle loi est caractérisée par une région sur laquelle la pression devient une fonction décroissante de sa masse volumique, amenant à une perte d'hyperbolicité du système d'Euler. La correction de Maxwell [Cal85] intervient à ce stade et consiste à remplacer cette zone d'instabilité par un segment horizontal dans le plan densité-pression. Cette solution nous prive des états métastables. Une autre description dans le contexte monofluide consiste à décrire chaque phase par une énergie dont la pression résultante est une fonction monotone. Ainsi, l'équilibre thermodynamique s'établit en construisant l'enveloppe convexe du minimum des deux énergies, ce qui nous prive aussi des états métastables [FKA12, AFK07, Mat10, HM11, Jao01]. D'autres travaux à citer aussi dans le cadre de la description monofluide. Il s'agit de systèmes homogènes (i.e. monovitesse) qui consistent à ajouter des équations avec termes sources au système d'Euler. On parle de systèmes hyperboliques de relaxation [BH05, HS06, CF04, FL12, Hur17, FKA12, FM18, CC08].

L'approche bifluide est au contraire basée sur l'idée que le fluide peut à la fois être présent sous son état liquide et vapeur. Ainsi, le modèle admet deux pressions, deux vitesses de fluides et deux énergies, voir [BN86, PS14, ZHW10, SPA08, Gui07, ACCG09]. En adoptant une description mésoscopique voire microscopique du fluide, les modèles de type Korteweg, incluant des effets dissipatifs et dispersifs permettent également de préserver les états métastables de la loi de van der Waals, voir par exemple [Sle81, LeF10, JRZ12, AK91] et les références incluses.

Dans [JM16], F. James et H. Mathis adoptent une description macroscopique, et introduisent un modèle hyperbolique de relaxation, à cheval entre une approche monofluide et bifluide, basée sur la loi d'état de van der Waals. Dans ce travail, ils sont parvenus à définir un système dynamique qui capture les états métastables et la transition de phase liquide-vapeur d'un système à une seule composante : la molécule d'eau avec sa vapeur. Ceci a été réalisé dans le cadre isotherme où chacune des deux phases était décrite par la même loi d'état de van der Waals isotherme. Ainsi, l'équilibre thermodynamique correspond au minimum

d'énergie, sous les contraintes de conservation de masse et de non miscibilité. On montre que tous les états d'équilibres sont atteignables : phases pures stables liquide et vapeur, liquide et vapeur métastables et l'état de coexistence caractérisé par l'égalité des pressions et potentiels chimiques. Mais l'ensemble des états d'équilibres contient aussi les états de la zone spinodale qui sont physiquement inadmissibles. Ils introduisent alors une dépendance en temps pour avoir une caractérisation dynamique des états d'équilibre thermodynamique. Ils obtiennent alors un système dynamique dont les équilibres sont les états stables et métastables et l'état de coexistence uniquement. Les points d'équilibre métastables admettent d'ailleurs des bassins d'attraction non connexes au sens de la citation de Landau et Lifschitz. Ensuite, ils couplent leur système dynamique à un modèle de type Euler isotherme 4×4 , ils obtiennent ainsi un système hyperbolique (sous condition) de relaxation. Plusieurs illustrations numériques dans [JM16] montrent l'apparition d'états métastables. Certains cas tests présentent des profils différents selon la vitesse de relaxation ou font apparaître des "pics" ou des ondes dont l'origine est parfois mal comprise.

Mon travail de thèse s'inscrit dans la poursuite de [JM16] et l'extension au cadre non isotherme.

Le plan de cette thèse est divisé en deux grandes parties :

1. **Partie I : Thermodynamique.** Dans cette partie, on étend la modélisation thermodynamique réalisée dans [JM16]. On reprend le cas isotherme et on présente le cadre du travail au cas non isotherme.
2. **Partie II : Couplage avec la dynamique de fluide.** Cette partie a pour but essentiel de coupler les systèmes dynamiques isothermes et non isothermes, construits en partie I, avec la dynamique des fluides. Ceci sera réalisé en utilisant comme termes sources de relaxation dans les modèles aux équations d'Euler les systèmes dynamiques étudiés.

Chacune des deux parties, est composée d'une introduction pour aborder le sujet traité, quatre chapitres et une conclusion résumant les résultats obtenus. Les chapitres de la partie I sont décrits comme suit

- **Chapitre 3 : Fluide de van der Waals.** Dans ce chapitre, on décrit les propriétés essentielles de la loi d'état avec laquelle on travaille tout au long de ce manuscrit. Il s'agit de la loi d'état de van der Waals [Cal85]. On commence par rappeler la description thermodynamique d'un seul fluide, qui à l'échelle macroscopique, est caractérisé par une masse $M \geq 0$, un volume $V \geq 0$ et une entropie $S \geq 0$ voir [Cal85, Jao01, Jun13]. À l'équilibre thermodynamique, l'énergie de fluide E est une fonction positivement homogène de degré 1 (PH1), fonction de sa masse M , son volume V et son entropie S . On définit les potentiels thermodynamiques : pression p , température T et potentiel chimique μ comme étant des fonctions positivement homogènes de degré 0 (PH0) qui correspondent à des quantités intensives c'est-à-dire qui restent inchangées après la variation du volume. Ces potentiels p , μ et T sont définis respectivement comme étant des dérivées partielles de l'énergie extensive E par rapport au volume V , la masse M et l'entropie S . Puis, on donne la description de Massieu [Cal85], qui consiste à décrire d'une manière équivalente un fluide par son énergie extensive E , masse M et son volume V . On présente ensuite la loi d'état de van der Waals. Cette loi de type cubique permet de décrire la transition de phase liquide vapeur en conservant les états métastables. On commence par donner ses propriétés en représentation isotherme. On présente ainsi sa forme réduite et les propriétés de sa pression en fonction de son volume spécifique τ . Pour une température fixe inférieure à la température critique, la pression de van der Waals admet une zone de croissance en fonction du volume, voir la figure 1.3. Ceci est dû au fait que l'énergie de van der Waals n'est pas une fonction strictement convexe. Cette zone appelée spinodale, caractérise des états non physiquement admissibles.

On décrit la correction de cette zone par la loi des aires égales de Maxwell et on définit finalement la zone des états métastables qui nous intéresse par l'ensemble des états ayant un volume spécifique compris entre le minimum local τ_- et le maximum local τ_+ de la pression p dans le plan (τ, p) voir la figure 1.3. Ceci est l'équivalence dans le plan (τ, p) avec ce qui a été présenté dans [JM16] dans le plan (ρ, p) . On étend après le travail afin de donner la représentation non isotherme. Ainsi, par

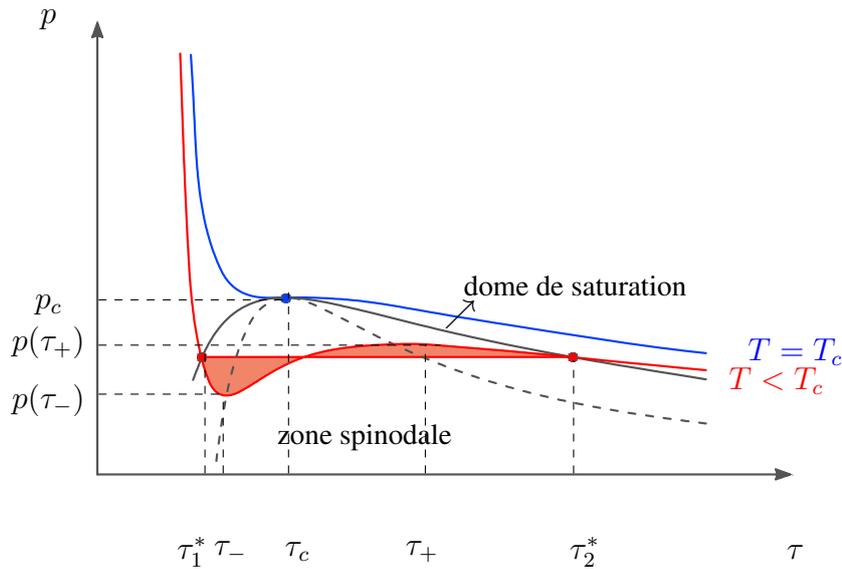


FIGURE 1.3 – Représentation de la loi de van der Waals dans le plan (τ, p) et valeurs caractéristiques τ_i^* , τ_{\pm} , τ_c .

l'étude de la concavité de l'entropie de van der Waals, on arrive à localiser la zone stable, métastable et spinodale dans le plan (τ, e) ce qui n'a pas été abordé dans [JM16].

- **Chapitre 4 : Équilibre thermodynamique d'un système composé de I sous-systèmes.** Dans ce chapitre, on décrit l'équilibre thermodynamique d'un système liquide-vapeur. Notre stratégie de travail consiste à considérer que le fluide est composé de I sous-systèmes décrits par la même loi d'état extensive et non nécessairement convexe. Selon [JM16], chaque sous-système est caractérisé par sa masse M_i , son volume V_i et son entropie S_i . Les principes de conservation de masse, de volume et d'entropie nous permet de dire que la masse totale de fluide M , son volume totale V et son entropie totale S sont tels que

$$\begin{aligned} M &= \sum_{i=1}^I M_i, \\ V &= \sum_{i=1}^I V_i, \\ S &= \sum_{i=1}^I S_i. \end{aligned} \tag{1.1}$$

En dehors de l'équilibre thermodynamique, l'énergie du fluide est définie comme la somme des énergies partielles de chaque sous-système. Par contre à l'équilibre, d'après le second principe de la thermodynamique, elle correspond au minimum du problème de minimisation suivant

$$\inf_{I \geq 1} \left\{ \sum_{i=1}^I E(M_i, V_i, S_i) \right\} \tag{1.2}$$

sous les contraintes (1.1). Dans un premier temps, on traduit en variables intensives le problème de minimisation sous contraintes extensives (1.2)-(1.1). Ensuite, on rappelle quelques résultats d'analyse

convexe qui interviennent dans la représentation du problème de minimisation sous les contraintes intensives. Notamment, on utilise le théorème de Carathéodory [Roc97] pour comparer la formulation mathématique à la règle de phase de Gibbs [Gib48]. Ceci nous permet de déterminer le nombre de phases présentes à l'équilibre thermodynamique. Puis, on montre que pour la loi d'état de van der Waals, le nombre de phases maximal est limité à deux à l'équilibre thermodynamique [GJM]. Ce résultat a obtenu le prix de *"Best paper award" lors du congrès international MHMT'18 à Budapest*. Tout ce chapitre représente l'extension non isotherme de ce qui a été fait dans [JM16]. On clôt ce chapitre par la construction du problème de minimisation isotherme qui sera utilisé dans le chapitre suivant.

- **Chapitre 5 : Modélisation isotherme.** Dans ce chapitre, on considère la représentation isotherme décrite par le problème de minimisation suivant

$$f(\tau) = \inf_{\tau_i \geq 0, \varphi_i \geq 0, i=1,2} \{\varphi_1 f(\tau_1) + \varphi_2 f(\tau_2)\}, \quad (1.3)$$

sous les contraintes de la conservation de masse et non miscibilité décrites par

$$\begin{aligned} \varphi_1 + \varphi_2 &= 1, \\ \varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 &= \tau, \end{aligned} \quad (1.4)$$

avec f l'énergie libre de van der Waals, φ_i , la fraction massique de la phase i , τ_i , le volume spécifique de la phase i . Ce problème s'obtient en posant $I = 2$ en conséquence du chapitre 4. Dans un premier temps, on fait l'étude du problème de minimisation (1.2) sous les contraintes (1.4) par une technique de multiplicateurs de Lagrange. Les minimiseurs correspondent aux états stables, c'est-à-dire les phases liquide et gazeuse, les états métastables et les états de coexistence. Il s'avère que les états instables de la zone spinodale, sont également des états d'équilibre. Suivant l'approche développée dans [JM16], on introduit différents systèmes dynamiques de la forme

$$\dot{r}(t) = Q(r(t)), \quad (1.5)$$

avec r un choix de variables d'états admissibles, Q le vecteur terme source choisi d'une manière à préserver les deux propriétés suivantes

- Les équilibres du système dynamiques (1.5) correspondent à ceux du problème de minimisation (1.3) sous les contraintes (1.4).
- L'énergie du mélange, définie par

$$F(r; \tau) = \varphi_1(r; \tau) f(\tau_1(r); \tau) + \varphi_2(r; \tau) f(\tau_2(r); \tau), \quad (1.6)$$

est dissipée en temps.

On présente trois choix de vecteurs r : un premier $r = (\tau_1, \tau_2)^t$, un deuxième $r = (\varphi_1, \Delta\tau := \tau_2 - \tau_1)^t$ et un troisième $r = (\alpha, \varphi)^t$ en fonction des fractions massique φ et volumique α de la phase 1. Le premier choix est l'équivalent à celui en $(\rho_1, \rho_2)^t$ introduit dans [JM16]. Pour ces trois systèmes, on étudie la stabilité des équilibres par une technique de stabilité de Lyapunov. Ce chapitre est accompagné des simulations numériques réalisées sous Python pour illustrer les propriétés des divers systèmes dynamiques et leur comportement pour une donnée initiale métastable. Pour ces trois systèmes, les états de la zone spinodale sont des équilibres répulsifs. Le système en $r = (\alpha, \varphi)^t$ est le plus convainquant : notamment car la convergence vers les équilibres asymptotiques est plus rapide. Il faut noter que les équilibres de phases pures ne sont pas identifiés pour $\alpha_i = \varphi_i = 0$ ou 1 , $i = 1, 2$. De plus, le fait que $\varphi_1 = 0$ n'indique pas nécessairement que la phase 1 est absente mais signifie la présence d'une phase stable.

- **Chapitre 6 : Modélisation avec changement de température.** Ce chapitre est une extension au cas non-isotherme du travail présenté dans le chapitre 5. Le but est toujours de construire un système dynamique capable à la fois de décrire la transition de phase liquide-vapeur et de capter les états métastables. Dans le cas non-isotherme, le travail est effectué avec l'entropie de van der Waals dont ses propriétés essentielles ont été étudiés dans le chapitre 3. Cette loi d'état prend la forme explicite suivante

$$s(\tau, e) = C_v \ln\left(\frac{a}{\tau} + e\right) + R \ln(\tau - b) + s_0, \quad (1.7)$$

définie sur le domaine

$$D_s = \left\{(\tau, e) \in \mathbb{R}^2; \tau \in (b, +\infty), e > \frac{-a}{\tau}\right\} \quad (1.8)$$

avec a , b et s_0 les constantes relatives à la loi d'état de van der Waals, R la constante universelle des gaz parfaits et C_v la constante calorifique à volume constant.

Le problème d'optimisation à traiter est le suivant

$$\mathfrak{s}(\tau, e) = \sup_{I \leq 2, \tau_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I \varphi_i s(\tau_i, e_i) \right\}, \quad (1.9)$$

sous les contraintes

$$\begin{aligned} \varphi_1 + \varphi_2 &= 1, \\ \varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 &= \tau, \\ \varphi_1 e_1 + \varphi_2 e_2 &= e, \end{aligned} \quad (1.10)$$

avec τ_i le volume spécifique de la phase i , e_i l'énergie interne de la phase i et φ_i est la fraction massique de la phase i . Toujours, par la technique de multiplicateurs de Lagrange, on arrive à caractériser les états intervenant à l'équilibre thermodynamique. Ceux sont soit des états purs incluant à la fois les états stables et métastables soit les états instables figurant dans la zone spinodale ainsi que les états de coexistence.

On introduit finalement la dépendance du temps aux variables et on crée alors deux systèmes dynamiques fonctions des vecteurs d'états admissibles $r = (\alpha, \varphi, \xi)^t$ et $(\varphi, \Delta\tau := \tau_2 - \tau_1, \Delta e := e_2 - e_1)^t$, où α , φ et ξ sont respectivement les fractions volumique, massique et énergétique de la phase 1. Ces systèmes possèdent comme équilibres les états de phases pures stables et métastables et états de coexistence obtenus par l'étude du problème de maximisation (1.9) sous les contraintes (1.10). Aussi ils maximisent en temps l'entropie du mélange (1.9). Ce travail est complété par des illustrations numériques réalisées sous *Python*. Ce chapitre étend au cadre non isotherme la modélisation réalisée dans [JM16].

La deuxième partie est consacrée au couplage de la thermodynamique à la dynamique des fluides. Considérant une approche diphasique compressible, on construit et étudie des modèles de type Euler. Les chapitres de cette partie sont organisés de la manière suivante :

- **Chapitre 9 : Problème de Riemann pour le p -système avec une loi d'état de van der Waals avec la correction de Maxwell.** Le but de ce chapitre est d'étudier le problème de Riemann pour le p -système avec une loi d'état de van der Waals soumise à la correction de Maxwell. Celle ci consiste à définir deux volumes spécifiques $\tau_2^* < \tau_1^*$ comme solution du problème non linéaire

$$\begin{aligned} p(\tau_2^*) &= p(\tau_1^*), \\ \mu(\tau_2^*) &= \mu(\tau_1^*), \end{aligned} \quad (1.11)$$

où p et μ sont respectivement la pression et potentiel chimique isothermes de la loi d'état de van der Waals. En s'appuyant sur l'étude menée dans [GS06], on utilise le critère de Liu comme critère de sélection entropique [Liu76] qui s'interprète géométriquement dans le plan (τ, p) pour le cas du p -système. Il sera utilisé comme un critère de comparaison de pente dans le plan (τ, p) . La difficulté du

travail est liée au fait que la loi de pression n'est pas une fonction strictement convexe. La solution du problème de Riemann fait apparaître des ondes multiples [GR91, Wen72, GS06, Gel59]. À la fin de ce chapitre, une étude sur l'existence et l'unicité de la solution du problème de Riemann est réalisée pour n'importe quelles données initiales dans le domaine des états admissibles.

- **Chapitre 10 : Ondes progressives pour un p -système relaxé modélisant le changement de phase liquide-vapeur avec états métastables.** On s'intéresse dans ce chapitre à l'étude des ondes progressives pour un système de relaxation similaire à celui introduit dans [JM16]. Le but est de caractériser les discontinuités de son système à l'équilibre.

Definition 1. On dit que $v(t, x)$ est une solution de type onde progressive du système relaxé, de vitesse $\sigma \in \mathbb{R}$, joignant les deux états d'équilibre w_- et w_+ dans l'espace des états admissibles noté Ω , s'il existe un profil \tilde{v} tel que

$$v(t, x) := \tilde{v}(\xi), \quad (t, x) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R} \quad (1.12)$$

avec $\xi = x - \sigma t$, tel que

$$\lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \tilde{v}(\xi) = w_{\pm}, \quad \lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \tilde{v}'(\xi) = 0. \quad (1.13)$$

À noter que, si la vitesse de propagation σ est positive, l'onde se propage vers la droite, alors que si la vitesse de propagation σ est négative, l'onde se propage vers la gauche.

Une des propriétés que possède une onde progressive est le fait qu'elle transforme le système d'équations aux dérivées partielles en un système d'équations différentielles ordinaires d'ordre 1 dans l'espace des phases $\{X = (\tilde{v}, \tilde{v}')^t, \tilde{v} \in \Omega\}$

$$\dot{X}(\xi) = F(X(\xi)), \quad X \in \Omega^2, \quad (1.14)$$

avec F un champs de vecteurs bien défini. On peut alors étudier l'existence d'une onde progressive en étudiant le système dynamique (1.14). Pour cela, il est important d'abord de donner la définition d'une orbite de point d'équilibre X_0

$$\{y \in \Omega^2, \exists(\xi, \xi_0) \in \mathbb{R}^2, \text{ tels que } X(\xi) = y, \text{ avec } X(\xi_0) = X_0\}.$$

On peut alors distinguer entre deux sortes d'orbites de X_0 : une orbite hétérocline qui sera la solution de (1.14) telle qu'il existe $(w_-, w_+) \in \Omega^2$ deux états d'équilibres du système (1.14) ($F(w_{\pm}) = 0$) vérifiant

$$\lim_{\xi \rightarrow +\infty} X(\xi) = w_+, \quad \lim_{\xi \rightarrow -\infty} X(\xi) = w_-, \quad \text{avec } w_- \neq w_+, \quad (1.15)$$

et une orbite homocline qui vérifie les mêmes propriétés qu'une hétérocline à l'exception de $w_- \neq w_+$ où ils seront égaux dans le cas d'une homocline. Alors, une orbite hétérocline correspond à une onde progressive avec des états initial et final différents.

Cette méthode a été utilisée dans divers travaux tels que [CC08, FL12, Fan98, Cou17]. Le but de ce chapitre est de chercher la nature des orbites autour des points d'équilibres notamment en s'appuyant sur le travail de [CC08]. La difficulté de notre travail réside dans les expressions des termes sources qui sont ceux associés aux systèmes dynamiques isothermes construits en chapitre 5 de la partie I. À la fin de ce chapitre, on démontre que pour deux états de phases pures, le théorème de la variété stable/instable ne garantit pas l'existence d'une orbite hétérocline partant en $-\infty$ de l'état gauche et qui rejoint dans le futur l'état droit en $+\infty$.

- **Chapitre 11 : Application à un système d'équations d'Euler isotherme.** On couple des systèmes dynamiques isothermes, en fonction de la masse volumique ρ équivalents à ceux construits dans le chapitre 5 de la partie I, avec les équations d'Euler isothermes. Les systèmes dynamiques introduits

vont intervenir dans ce chapitre comme des termes sources dans les systèmes de relaxation isothermes construits. Dans [JM16], les auteurs ont construit un système de relaxation isotherme 4×4 dont les termes sources sont issus du système dynamique en $r = (\rho_1, \rho_2)^t$. Dans ce chapitre, on présente alors le couplage des deux systèmes dynamiques en $r = (\alpha, \Delta\rho)^t$ et $r = (\alpha, \varphi)^t$ avec les équations d'Euler isothermes. D'abord, on construit un modèle de relaxation isotherme 4×4 en fonction de vecteur des fractions $r = (\alpha, \varphi)^t$, tout en s'appuyant sur le principe de la conservation de la masse, la première loi de Newton, en supposant que la variation du volume est due à la divergence en espace du champ de vitesse et finalement en utilisant les termes sources correspondants avec un paramètre de relaxation $\varepsilon > 0$. Après avoir construit le modèle de relaxation, on étudie l'hyperbolicité de son système homogène associé, puis on caractérise sa vitesse du son ainsi que la structure de ses ondes. Une étude numérique est réalisée pour ce système relaxé. On utilise pour ce but une approximation par volume fini pour la partie convective avec une technique de splitting en temps pour le terme source. La partie convective est approchée par un flux numérique HLLC. On prend des cas tests similaires à ceux proposés dans [JM16]. On compare le profil des solutions pour différentes valeurs du paramètre de relaxation ε . En particulier, on constate pour certains cas tests que plus la valeur du paramètre de relaxation ε est petite, plus le phénomène en étude est mieux illustré. On pense alors à considérer la relaxation instantanée qui consiste en une projection sur l'équilibre du système associé en imposant $\varepsilon = 0$. Néanmoins, vu que l'équilibre de phases pures pour le système dynamique en fractions est caractérisé par la droite d'équation $\alpha = \varphi$ dans le plan (φ, α) , on n'arrive pas à savoir quel point de cette droite correspond à l'équilibre dont le cas où il s'agit d'une phase pure. Ensuite, on présente le modèle homogène en $r = (\alpha, \Delta\rho)^t$, où on fait une étude d'hyperbolicité similaire à celle du système relaxé en fractions. Étant donné que la projection sur l'équilibre des phases pures est plus simple à effectuer dans ce cas, on présente alors, pour l'approximation du terme source, les deux approches de relaxation : classique avec le paramètre de relaxation $\varepsilon > 0$ comme c'est fait pour le système en fractions et la relaxation instantanée i.e. avec $\varepsilon = 0$. On illustre numériquement quelques profils de solutions pour le problème de Riemann associé aux deux approches. En particulier, on effectue le même cas test de perturbation acoustique qui consiste à considérer une perturbation d'un état métastable vapeur due à une variation de vitesse. On constate, en comparant le profil de la solution approchée du problème de Riemann pour les deux approches de relaxation, que celui effectué avec la relaxation instantanée est plus pertinent que celui avec l'autre approche au niveau de l'interface de discontinuité où on a l'apparition d'une goutte de liquide.

- **Chapitre 12 : Application à un système d'équations d'Euler non isotherme.** Ce dernier chapitre est très prospectif dans le but de compléter l'extension non isotherme du travail [JM16]. Notamment, on étend l'étude faite dans le chapitre précédent. Le but est de coupler le système dynamique en fractions massique, volumique et énergétique construit dans le chapitre 6 de la partie I avec les équations d'Euler. On présente d'abord la dérivation du modèle en s'appuyant sur le travail de [Hur17]. On construit ainsi un modèle homogène non -isotherme avec terme de relaxation ε . On détermine ensuite l'expression de la pression et la température du mélange. Ensuite, on étudie l'hyperbolicité du système homogène associé. On complète le chapitre par des illustrations préliminaires numériques obtenues par relaxation "classique" en s'inspirant des cas tests réalisés pour le cas isotherme dans le chapitre précédent.

Les résultats obtenus dans cette thèse font l'objet d'articles en cours de rédaction.

- **Acte de conférence avec comité de lecture**
 - ★ Hala Ghazi, François James et Hélène Mathis. **A Thermodynamical Model of Liquid-Vapor Interaction.** 3rd World Congress on Momentum, Heat and Mass Transfer (MHMT'18). Paper No. ICMFHT 115, gagnant le prix : *Best paper award*.
- **Articles en préparation**

- ★ Hala Ghazi, François James et Hélène Mathis. **Vapour-Liquid Phase Transition And Metastability.** Ce papier présente les résultats des chapitres 5 et 11.
- ★ Hala Ghazi, François James et Hélène Mathis. **A Non-Isothermal Thermodynamical Model For Liquid Vapor Phase Change With Metastability.** Ce papier concerne les résultats obtenus dans les chapitres 3, 4 et 6.
- ★ Hala Ghazi, François James et Hélène Mathis. **Modeling Superheated Liquid With a Two-Phase Homogeneous Model.** Ce dernier concerne ce qui est obtenu dans les chapitres 6 et 12.



Partie I : thermodynamique



Introduction à la partie I

Préparer le thé ou cuire les pâtes italiennes nécessite de l'eau bouillante. Il s'agit des faits réalisés quotidiennement et par tout le monde. Cependant, dépasser une certaine température peut parfois entraîner l'apparition brutale, voire explosive, de bulles dans l'eau liquide. Cette apparition se produit parfois dès qu'on met le sachet de thé dans l'eau chaude. Il s'agit alors des états qui nous apparaissent stables liquides mais qui ne sont pas en vrai. On dit qu'il s'agit d'états métastables. Selon Landau et Lifschitz [LL69] :

"we must distinguish between metastable and stable equilibrium states. A body in a metastable state may not return to it after a sufficient deviation." Ces états constituent le cœur de mon travail de thèse.

Ces réalisations quotidiennes obéissent à un phénomène physique qu'on appelle "changement de phase liquide-vapeur". Ces changements sont l'objet d'étude de la Thermodynamique qui désigne la science des transformations des états de la matière. L'importance de cette science, provient du fait qu'elle permet de calculer les principales grandeurs thermodynamiques qui caractérisent les états. Aussi, elle fournit les différentes conditions d'existence d'états physiques et de leurs transformations telles que la transition d'une phase à une autre, les notions de stabilité et l'instabilité...

Pour cela il est important de donner dans un premier temps quelques définitions établies en thermodynamique [Cal85, Car04, Mat96, Eva04].

- Un État de la matière est caractérisé par un ensemble de propriétés physiques homogènes auxquelles on associe des grandeurs macroscopiques : le volume V , la masse M , l'aimantation A s'il s'agit d'un système magnétique,....
- Une Variable d'état est une grandeur macroscopique observable qui caractérise un système. Dans le cas d'un fluide : volume, masse, température, pression...
- Une Fonction d'état est une fonction des variables d'états qui permet de décrire les propriétés énergétiques du système. Par exemple : l'énergie interne, l'entropie, l'enthalpie...
- Une Phase est l'ensemble de ces différents états pour une même substance.
- Une Transition de phase est le passage d'une substance d'un état physique donné caractérisé par un ensemble de propriétés à un autre état physique.
- Un Système thermodynamique est une portion de l'espace contenant de la matière et délimité par une surface réelle ou fictive. Il manifeste macroscopiquement tous les comportements microscopiques d'un grand nombre de variables microscopiques.

Postulat 1. Pour caractériser un système thermodynamique à l'équilibre, on a besoin de quelques variables dites extensives qui sont proportionnelles au volume du système telles que

- Le volume V lui même du système,
- la masse M ,
- Énergie interne E ,
- Entropie S .

On note que la variation de l'énergie interne E est basée sur les échanges de chaleur et de travail avec le milieu extérieur. C'est le premier principe de la thermodynamique :

$$dE = \delta Q + \delta W, \quad (2.1)$$

- dE : la variation d'énergie interne du système.
- δQ : la quantité de chaleur fournie au système.
- δW : le travail des forces fournies au système.

En thermodynamique classique, l'entropie est une fonction extensive introduite en 1865 par Rudolph Clausius. Ce physicien-mathématicien allemand a complété dans ses travaux [Cla54] en 1850, l'énoncé de la deuxième loi de la thermodynamique. Il a ensuite montré que le rapport de la quantité de la chaleur reçue par un système thermodynamique Q et sa température T est inférieure ou égale à la variation d'une fonction d'état appelée "Entropie" notée par S et exprimée en J/K . D'où il a été le fondateur de ce qu'on appelle entropie en 1865 et lui a donné son propre nom [Cro01]. En supposant que la transformation est réversible et que le travail des forces est dû uniquement aux forces de pression on peut écrire :

$$\delta W = -pdV, \quad \delta Q = TdS.$$

Ainsi, le premier principe de la thermodynamique (2.1) se réécrit comme suit

$$dE = TdS - pdV \quad (2.2)$$

où p désigne la pression et T la température.

Cette dernière relation (2.2) montre que l'énergie interne s'écrit naturellement en fonction de V et S . Comme l'entropie S est difficile d'accès, pour cette raison on doit chercher de nouvelles fonctions d'état qui possèdent comme variables naturelles V et T ou T et P .

Une manière d'obtenir toutes les fonctions d'états décrivant un système à l'aide de variables d'états auxquelles on associe une forme différentielle exacte est la transformée de Legendre introduite par Adrien Marie Legendre un mathématicien français [Roc97, ZRM09, CH54].

Étant donné $Y(X)$ une fonction de X , le but est de trouver une nouvelle fonction $g(z)$ qui contient la même information que $Y(X)$, où $z = \frac{dY}{dX}$.

Pour illustrer cette technique, on peut se référer à la figure 2.1. La tangente à la courbe Y au point X possède une ordonnée l'origine g tel que $z = \frac{Y(X) - g}{X}$ soit $g(z) = Y(X) - zX$. Ainsi, se donner l'ensemble des tangentes à la courbe $Y(X)$ est une autre façon de se donner toute l'information de $Y(X)$ si Y a certaines propriétés..

Par suite, pour travailler avec la pression ou la température au lieu du volume V ou l'entropie S , on introduit la transformée de Legendre correspondante ce qui permet l'obtention d'une nouvelle fonction d'état. Par conséquent, on obtient la définition des nouveaux potentiels thermodynamiques tels que l'enthalpie, l'énergie libre et l'enthalpie libre.

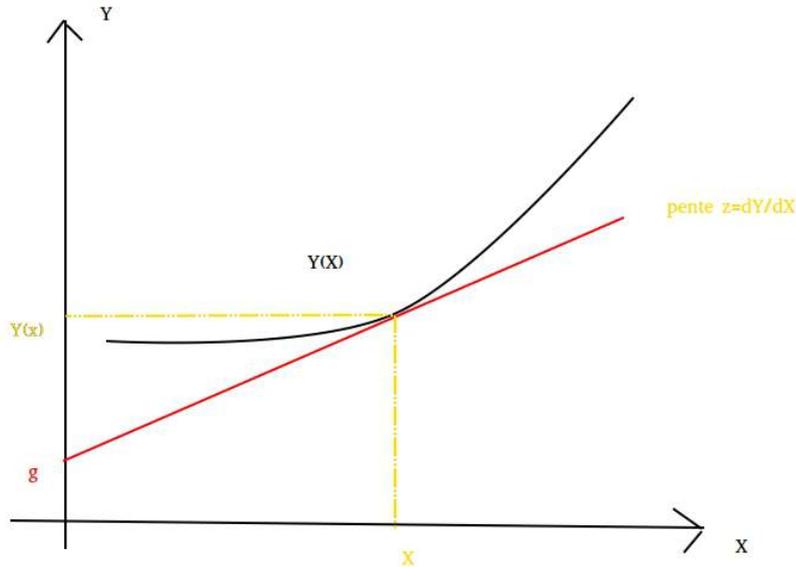


FIGURE 2.1 – Transformée de Legendre

Une jolie méthode mnémotechnique [Cal85] pour faire le lien entre les fonctions d'état (à l'exception de S) et leurs variables naturelles a été proposée par Max Born en 1929 (voir la figure 2.2). En se référant à la figure 2.2, on souhaite par exemple retrouver la différentielle dU de l'énergie interne U . On se place alors dans la case contenant le potentiel thermodynamique U . Les variables naturelles sont sur le côté du carré contenant U : S et V . Les coefficients sont alors sur le côté opposé : p et T . Pour connaître le signe devant les coefficients, on regarde si la flèche de la diagonale est sortante on met un signe $(-)$ et si elle est entrante, on met un signe $(+)$. Soit finalement, $dU = -pdV + TdS$.

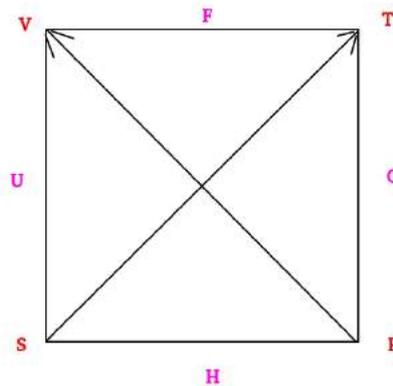


FIGURE 2.2 – Good Physicists Have Studied Under Very Famous Teacher [Cal85].

Cependant, pour tout état du système thermodynamique, on se pose la question suivante : "S'agit-il d'un état d'équilibre ?" En effet, on dit qu'un système est dans un état d'équilibre s'il ne présente aucune tendance non compensée à un changement d'état. Ainsi, pour un potentiel thermodynamique f , fonction de variables d'états x_i , la position d'un équilibre x_{i0} sera déterminée par la relation suivante :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_{i0}} = 0. \quad (2.3)$$

À cette étape, intervient la notion de la stabilité de tel état liée au comportement de la fonction f au voisinage de l'équilibre x_{i0} . Ainsi, on peut résumer la notion de stabilité comme suit :

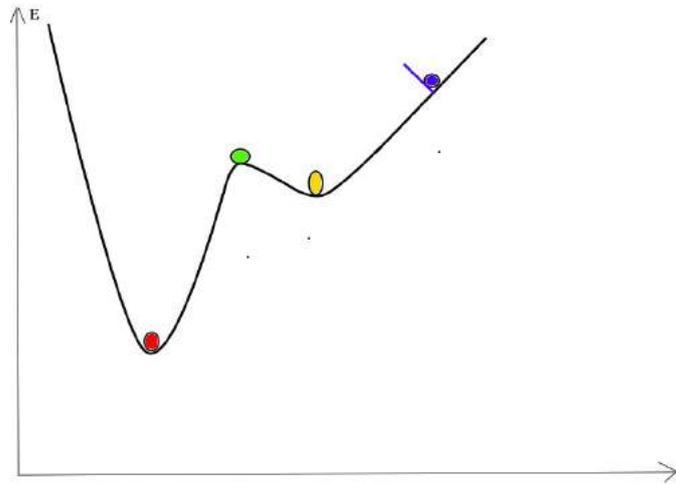


FIGURE 2.3 – Configurations des états d'équilibre

- Un état stable correspondant à un extrema global de f . Ceci s'interprète par le retour du système à son état d'équilibre quelque soit la perturbation réalisée. C'est le cas du point A dans la figure 2.3.
- Un état instable est tel que toute perturbation subie a tendance à repousser le système de sa position d'équilibre afin de chercher une autre position différente. Voir le point B de la figure 2.3.
- Un état métastable correspondant à un extrema local de f . Le système peut revenir à sa position d'équilibre si la perturbation subie n'est pas très efficace. Par contre, si la perturbation est assez considérable, il atterrit en un nouveau état d'équilibre. Voir le point C de la figure 2.3.
- Un état stable contraint c'est à dire stable sous l'application d'une contrainte extérieure. Cas du point D dans la figure 2.3.

Dans cette partie, on s'intéresse à modéliser des phénomènes complexes de transition de phase de type liquide-vapeur. Ce travail a fait l'objet de nombreux travaux que nous prendrons en considération dans cette description. On peut citer par exemple [Dre83, JRZ12, IBÉ⁺10, ZHW10, Sle81, DGR81, Nuk66, Car92] et les travaux de thèses de [Car04], [Jao01], [Mat10], [Fac08] [Jun13]. Dans ce travail de modélisation, on s'intéresse principalement à la caractérisation des états métastables. Un tel exemple, est celui d'un état métastable liquide qu'on peut observer lors de la préparation du thé ou des pâtes. Il s'agit d'un état liquide qui est à une température supérieure à la température de saturation. Un tel état semble être stable mais ne l'est pas en réalité. En effet, une perturbation suffisante crée une bulle de gaz à l'intérieur du liquide.

Différentes approches sont prises en considération pour modéliser le phénomène de changement de phase. Une première approche consiste à décrire la dynamique compressible du fluide par les équations d'Euler. Il s'agit alors de construire une loi d'état appropriée, par exemple en considérant que chaque phase est décrite par une énergie convexe (d'une manière équivalente par une entropie concave dans le cas de la transformation de Massieu [Poi23]). Divers travaux sont réalisés dans ce contexte [Mat10, HM11, AFK07, FKA12, Jao01].

Une autre approche dite approche bifluide est au contraire basée sur la considération que chaque phase satisfait un système d'Euler. Ainsi, le fluide est décrit par deux pressions, deux vitesses, deux températures [BN86, HJ14, CHSS13, HHMS14]. L'approche d'étude qu'on considère dans ce travail est de modéliser le changement de phase liquide-vapeur avec les états métastables, d'un modèle à une seule composante, présenté dans un nombre fini de sous-systèmes où chacun d'entre eux caractérise une phase différente. Pour

cela, on considère pour chaque sous-système la même loi d'état de type van der Waals qui pour toute température inférieure à la température critique permet l'apparition des états métastables.

Cette partie est composée de 4 chapitres. Dans le premier, on fait la description extensive et intensive d'un seul fluide. On aborde l'étude de la loi d'état de van der Waals et on donne sa représentation isotherme et non isotherme où on évoque dans les deux cas la caractérisation des états métastables. Ensuite, dans le chapitre 4 on caractérise les différents équilibres d'un système composé de I sous-systèmes. Afin d'atteindre ce but, on se base d'abord sur quelques résultats d'analyse convexe pour caractériser le nombre de phases présentes à l'équilibre thermodynamique. Les deux derniers chapitres seront consacrés à la caractérisation dynamique des différents états d'équilibre dans les deux cas isotherme et non isotherme. Pour cela, on introduit des systèmes dynamiques capables d'établir l'équilibre thermodynamique pour le système en étude que ce soit par la dissipation de l'énergie ou la maximisation de l'entropie. Des illustrations numériques sont envisagées tout au long de cette partie afin de représenter numériquement les différents résultats théoriques.

Fluide de van der Waals

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on fait la description thermodynamique d'un seul fluide et on détaille les propriétés d'une loi particulière dite la loi d'état de van der Waals. Le but est de décrire thermodynamiquement le mélange liquide-vapeur. On commence par rappeler quelques résultats classiques dans le cadre thermodynamique pour un seul fluide tout en se référant aux ouvrages de thermodynamique tels que [LL69] et [Cal85].

Les travaux classiques considèrent l'énergie extensive comme fonction convexe de ses arguments : volume, masse et entropie. L'originalité de notre travail est portée sur la considération d'une énergie extensive non nécessairement convexe. Un exemple fameux d'une telle loi est la loi d'état de van der Waals. On présente dans ce chapitre alors toutes les propriétés de cette loi qui seront utilisées dans les chapitres qui suivent. On donne d'abord la représentation isotherme de l'équation d'état de van der Waals. Afin d'avoir une représentation plus lisible, on adimensionne cette loi pour définir une loi réduite isotherme. À une température fixée, la pression de van der Waals admet une zone de croissance en fonction du volume due au fait que l'énergie n'est pas tout le temps convexe. Cette zone est appelée zone spinodale et caractérise des états non physiquement admissibles. Un moyen de corriger cette non admissibilité est ce qu'on appelle la loi des aires égales de Maxwell [Cal85]. Toutefois, cette correction nous prive des états métastables qui sont le cœur de mon travail de thèse. À la fin de ce chapitre, on donne une représentation non isotherme de la loi d'état de van der Waals où on détaille le passage de la loi incomplète à la loi complète comme dans [Cal85]. On termine ce chapitre par l'étude de la loi complète de l'entropie spécifique de van der Waals et on représente les techniques de détermination des états métastables et la température critique dans le plan volume spécifique-énergie spécifique.

3.2 Thermodynamique d'un seul fluide

Dans cette partie, on s'intéresse à la description thermodynamique d'un seul fluide. On présente deux descriptions extensive et intensive dans lesquelles on adopte le formalisme décrit dans les travaux de [Cal85, Jao01, HM11, HS06, JM16, Jun13].

3.2.1 Représentation extensive

On considère un corps pur de masse $M \geq 0$, de volume $V \geq 0$ ayant une entropie $S \geq 0$. D'après le formalisme de Gibbs qui est un formalisme utilisé pour décrire l'équilibre thermodynamique [Cal85], un

fluide est à l'équilibre thermodynamique si son énergie extensive est une fonction de sa masse M , son volume V et son entropie S . On définit alors cette énergie par :

$$E : (M, V, S) \mapsto E(M, V, S).$$

Cette fonction est définie sur le cône C défini par

$$C = \{(M, V, S) \text{ tel que } M \geq 0, V \geq 0 \text{ et } S \geq 0\}.$$

Les quantités M , V , S et E sont dites extensives. On dit qu'une variable est extensive si sa variation est liée proportionnellement à la variation du volume V . Par exemple, si on fait doubler le volume du système alors sa masse ainsi que son énergie seront aussi doublés. Pour ce fait, le volume V , l'énergie E , l'entropie S et la masse M du tel système sont des variables extensives.

Au sens mathématique cela signifie qu'une telle variable est une fonction positivement homogène de degré 1 notée *PH1*. C'est à dire une fonction qui vérifie la définition suivante :

Definition 2 (Fonction *PH1*). Soient E et F deux espaces vectoriels sur \mathbb{R}^n et \mathbb{R} respectivement. On dit qu'une fonction f de E dans F est positivement homogène de degré 1 si

$$\forall \lambda > 0, \forall x \in E, f(\lambda x) = \lambda f(x).$$

Plus généralement, si f satisfait l'expression

$$\forall \lambda > 0, \forall x \in E, f(\lambda x) = \lambda^\alpha f(x).$$

pour un certain $\alpha \geq 0$, on dit alors que f est positivement homogène de degré α .

Les fonctions positivement homogènes vérifient le théorème suivant, dont la preuve est donnée dans [Roc97].

Théorème 3. *Considérons une fonction f positivement homogène de degré α . Supposons aussi que f est de classe C^1 alors on a les propriétés suivantes :*

- $\frac{\partial f}{\partial x_i}, i = 1, \dots, n$, est homogène de degré $\alpha - 1$.
- La relation d'Euler, pour les fonctions de plusieurs variables et positivement homogènes, est vérifiée

$$\alpha f(x) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial f}{\partial x_n} \right) \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i, \forall x = (x_1, \dots, x_n)^t. \quad (3.1)$$

- Si f est de classe C^2 , et $\alpha = 1$, alors f vérifie ce qu'on appelle en thermodynamique la relation de Gibbs-Duhem donnée par

$$H_f(x) \cdot x = 0 \quad (3.2)$$

avec $H_f(x)$ la matrice Hessienne de f au point x .

Postulat 2. L'énergie E est une fonction de classe C^2 sur le cône C , non nécessairement convexe, extensive et vérifie la propriété suivante

$$\frac{\partial E}{\partial S} > 0. \quad (3.3)$$

Remarque 1. Supposer que E est de classe C^1 suffit mais comme on va le voir dans les chapitres qui suivent, on a besoin de plus de plus de régularité puisqu'on a besoin de considérer les dérivées secondes de E .

Comme E est une quantité extensive, d'après le théorème 3, elle est une fonction positivement homogène de degré 1. De plus, comme les dérivées partielles de E sont bien définies, on définit alors la pression p , le potentiel chimique μ et la température T comme suit :

$$\mu(M, V, S) = \frac{\partial E}{\partial M}(M, V, S), \quad (3.4)$$

$$p(M, V, S) = -\frac{\partial E}{\partial V}(M, V, S), \quad (3.5)$$

$$T(M, V, S) = \frac{\partial E}{\partial S}(M, V, S). \quad (3.6)$$

Le postulat (2) implique que la température est strictement positive.

Vu le théorème 3, ces quantités sont des fonctions positivement homogènes de degré 0 (PH0). Autrement dit, il s'agit des variables intensives qui restent inchangeables quelque soit la variation du volume. Comme E est une fonction PH1, elle vérifie les relations d'Euler, ce qui nous donne :

$$E(M, V, S) = \nabla E(M, V, S) \cdot \begin{pmatrix} M \\ V \\ S \end{pmatrix}.$$

En utilisant l'expression de la pression, le potentiel chimique et la température données par les relations (3.5)-(3.4)-(3.6), on obtient la relation de Gibbs en extensif :

$$E(M, V, S) = \mu M - pV + TS. \quad (3.7)$$

Cette relation exprime l'énergie en fonction des autres variables.

Par définition, dE est une différentielle totale donc elle vérifie la relation fondamentale extensive suivante

$$dE = \mu dM + TdS - pdV. \quad (3.8)$$

Passage à la représentation entropique On peut aussi décrire les principes de la thermodynamique en travaillant avec l'entropie plutôt que l'énergie. Ceci est possible grâce au changement de variables $(M, V, S) \mapsto (M, V, E)$, bijectif par la croissance de l'énergie par rapport à l'entropie $\frac{\partial E}{\partial S} > 0$ par le postulat 2. On se réfère à [Cal85] et à [Cro91] pour la justification du changement de variables. On va présenter rapidement les propriétés équivalentes pour la description de l'entropie en fonction de l'énergie, masse et volume. Grâce au postulat 2, on va pouvoir alors décrire le fluide par sa masse $M \geq 0$, son volume $V \geq 0$ et son énergie $E \geq 0$. En utilisant le formalisme de Gibbs [Gib48, Cal85], on définit alors l'entropie extensive S du fluide comme une fonction de sa masse M , son volume V et son énergie E :

$$S : (M, V, E) \mapsto S(M, V, E). \quad (3.9)$$

Cette fonction est définie sur le cône C_1 défini par

$$C_1 = \{(M, V, E) \text{ tel que } M \geq 0, V \geq 0 \text{ et } E \geq 0\}.$$

Comme on a déjà noté toutes ces quantités sont extensives et donc des fonctions positivement homogènes de degré 1.

Postulat 3. L'entropie S est une fonction de classe C^2 sur le cône C_1 , non nécessairement concave, extensive et vérifie la propriété suivante

$$\frac{\partial S}{\partial E} > 0. \quad (3.10)$$

Vu ce dernier postulat et en cherchant le vecteur gradient de l'entropie S noté ∇S on définit les quantités intensives telle que la pression p , la température T et le potentiel chimique μ comme suit :

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial M}(M, V, E). \quad (3.11)$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}(M, V, E), \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}(M, V, E), \quad (3.13)$$

On rappelle le fait que toutes ces quantités p , T et μ sont définies seulement quand le système est à l'équilibre. De plus, comme S est considérée comme un potentiel thermodynamique alors les quantités intensives p , T et μ doivent vérifier la relation thermodynamique classique de Gibbs suivante :

$$dS = \frac{-\mu}{T}dM + \frac{p}{T}dV + \frac{1}{T}dE. \quad (3.14)$$

De nouveau comme S est une fonction PH1, elle vérifie la relation d'Euler

$$S(M, V, E) = \nabla S(M, V, E) \cdot \begin{pmatrix} M \\ V \\ E \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

d'où, en combinant avec les définitions des quantités intensives données par (3.12)-(3.11)-(3.13), on obtient

$$S(M, V, E) = \frac{-\mu M}{T} + \frac{pV}{T} + \frac{E}{T}. \quad (3.16)$$

3.2.2 Représentation intensive

À part la température, la pression et le potentiel chimique, il existe d'autres quantités intensives spécifiques qui apparaissent dans l'écriture des équations aux dérivées partielles telles que le volume spécifique $\tau = \frac{V}{M}$ et l'énergie spécifique $e = \frac{E}{M}$. Il sera donc utile d'écrire les relations précédentes sous forme intensives.

Pour cela, on note e l'énergie interne spécifique et $s = \frac{S}{M}$ l'entropie spécifique. Par homogénéité de l'énergie extensive E , on définit alors l'énergie e par unité de masse comme fonction du volume spécifique $\tau = \frac{V}{M}$ et de l'entropie spécifique s

$$e\left(\frac{V}{M}, \frac{S}{M}\right) = E\left(1, \frac{V}{M}, \frac{S}{M}\right) = \frac{1}{M}E(M, V, S). \quad (3.17)$$

Puisque la pression, le potentiel chimique et la température sont des fonctions PH0, on garde la même définition :

$$p(\tau, s) = -\frac{\partial E}{\partial V}(1, \tau, s) = -\frac{\partial eM}{\partial V}\left(1, \frac{V}{M}, \frac{S}{M}\right), \quad (3.18)$$

$$\mu(\tau, s) = \frac{\partial E}{\partial M}(1, \tau, s) = \frac{\partial eM}{\partial M}\left(1, \frac{V}{M}, \frac{S}{M}\right), \quad (3.19)$$

$$T(\tau, s) = \frac{\partial E}{\partial S}(1, \tau, s) = \frac{\partial eM}{\partial S}\left(1, \frac{V}{M}, \frac{S}{M}\right). \quad (3.20)$$

Remarque 2. Dans les définitions (3.18) à (3.20), la pression, le potentiel chimique et la température sont des fonctions à deux variables pour lesquelles on utilise la même notation que pour les définitions (3.5) à (3.6) des fonctions à trois variables.

On récupère les relations de Gibbs en forme intensive :

$$e(\tau, s) = \mu(\tau, s) - p(\tau, s)\tau + T(\tau, s)s. \quad (3.21)$$

Ainsi, en considérant la différentielle totale, on a

$$de = -pd\tau + Tds. \quad (3.22)$$

On peut alors retrouver l'expression de la pression et de la température en tant que dérivées partielles de l'énergie interne :

$$\begin{cases} \frac{\partial e}{\partial \tau}(\tau, s) = -p(\tau, s), \\ \frac{\partial e}{\partial s}(\tau, s) = T(\tau, s). \end{cases} \quad (3.23)$$

Passage de l'extensif à l'intensif pour la description entropique On définit l'entropie intensive, notée s , pour une masse $M > 0$ fixée, comme fonction de l'énergie spécifique $e = \frac{E}{M}$ et du volume spécifique $\tau = \frac{V}{M}$:

$$s(\tau, e) = S\left(1, \frac{V}{M}, \frac{E}{M}\right) = \frac{1}{M}S(M, V, E). \quad (3.24)$$

La pression p , le potentiel chimique μ et la température sont alors donnés par :

$$\frac{1}{T(\tau, e)} = \frac{\partial s}{\partial e}(\tau, e), \quad \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} = \frac{\partial s}{\partial \tau}(\tau, e). \quad (3.25)$$

Ainsi, la relation (3.14) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$s(\tau, e) = \frac{-\mu(\tau, e)}{T(\tau, e)} + \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)}\tau + \frac{e}{T(\tau, e)}, \quad (3.26)$$

et on retrouve la relation de Gibbs en intensif ainsi que la relation thermodynamique classique intensive :

$$Tds = de + pd\tau. \quad (3.27)$$

3.2.3 Représentation isotherme

Dans ce qui suit, on se restreint à une représentation isotherme. Pour cela on fixe $T = \frac{\partial E}{\partial S}$ ce qui nous permet de décrire le fluide par sa masse $M \geq 0$ et son volume $V \geq 0$. La température T est considérée ici comme un paramètre.

À l'équilibre thermodynamique, le fluide est alors décrit par son énergie libre de Helmholtz, notée par F , fonction de sa masse M et son volume V :

$$F : (M, V) \mapsto F(M, V). \quad (3.28)$$

Par définition, l'énergie libre de Helmholtz est la transformée de Legendre partielle de l'énergie interne E . À une température T fixée, l'énergie F est une fonction définie sur l'ensemble convexe

$$C_1 = \{(M, V) \text{ tel que } M \geq 0 \text{ et } V \geq 0\}.$$

On suppose de plus, que F est une fonction de classe C^1 sur C_1 , extensive et non nécessairement convexe. On définit alors la pression p et le potentiel chimique μ comme étant deux variables intensives par :

$$p(M, V) = -\frac{\partial F}{\partial V}(M, V), \quad (3.29)$$

$$\mu(M, V) = \frac{\partial F}{\partial M}(M, V). \quad (3.30)$$

Comme F est une fonction positivement homogène de degré 1, elle vérifie les relations d'Euler, données par le théorème 3 :

$$F(M, V) = \nabla F(M, V) \cdot \begin{pmatrix} M \\ V \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial M}(M, V) \quad \frac{\partial F}{\partial V}(M, V) \right) \cdot \begin{pmatrix} M \\ V \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

$$= \frac{\partial F}{\partial M}(M, V) \times M + \frac{\partial F}{\partial V}(M, V) \times V. \quad (3.33)$$

En utilisant le fait que les dérivées partielles de F par rapport à ses variables sont la pression et le potentiel chimique du fluide définis en (3.29)-(3.30), on peut obtenir :

$$F(M, V) = \mu M - pV. \quad (3.34)$$

Ainsi, on recouvre explicitement l'expression de F en fonction de M et V .

Dans ce qui suit, on note f l'énergie libre de Helmholtz par unité de masse exprimée sous la forme suivante

$$f(\tau) = F\left(1, \frac{V}{M}\right) = \frac{1}{M}F(M, V). \quad (3.35)$$

Concernant la pression et le potentiel chimique, on obtient les expressions suivantes :

$$p(\tau) = -\frac{\partial F}{\partial V}\left(1, \frac{V}{M}\right), \quad \mu(\tau) = \frac{\partial F}{\partial M}\left(1, \frac{V}{M}\right). \quad (3.36)$$

Une simple combinaison des relations (3.34)-(3.35)-(3.36), permet de récupérer les relations de Gibbs en forme intensive :

$$f(\tau) = \mu(\tau) - p(\tau)\tau. \quad (3.37)$$

Lemme 4. *L'énergie f , la pression p et le potentiel chimique vérifient les relations suivantes :*

$$f'(\tau) = -p(\tau), \quad \mu'(\tau) = p'(\tau)\tau, \quad \mu(\tau) = f(\tau) - \tau f'(\tau). \quad (3.38)$$

Démonstration. En dérivant l'énergie f donnée par l'équation (3.37) par rapport à τ on obtient :

$$f'(\tau) = \mu'(\tau) - p(\tau) - p'(\tau)\tau.$$

Or

$$f'(\tau) = \partial_V F(1, \tau) = \partial_V F\left(1, \frac{V}{M}\right) = \frac{\partial F}{\partial V}\left(1, \frac{V}{M}\right) = -p(\tau).$$

□

Remarque 3. On observe que le potentiel chimique μ et la pression p ont la même monotonie d'après l'expression (3.38) et comme τ est positif. De plus, l'énergie f est strictement convexe si et seulement si p est strictement décroissante.

3.3 Loi d'état de van der Waals

3.3.1 Histoire de cette loi

La loi des gaz parfaits est donnée par :

$$p(\tau, T) = \frac{RT}{\tau},$$

où p est la pression du gaz fonction du volume spécifique τ et de la température T du gaz. Partant de cette loi, Johannes Diderik van der Waals, thermodynamicien néerlandais, a élaboré, dans ses travaux de thèse en 1873, une équation d'état permettant de décrire de manière plus précise la pression d'un gaz réel.

Il suppose que les molécules constituant le gaz interagissent entre elles, ce qui n'est pas vrai dans le modèle des gaz parfait. Le modèle tient compte du volume des molécules et comporte un terme décrivant l'interaction moléculaire. On définit alors deux nouveaux paramètres ; b et a :

1. Le covolume b lié au rayon r des molécules :

$$b = \frac{4\pi}{3} N_a r^3$$

où $N_a = 6,022 \cdot 10^3$ est le nombre d'Avogadro qui représente le nombre de molécules par mole. On peut aussi voir le covolume comme étant le plus petit volume que peut occuper un corps pur.

2. Le terme d'*attraction* a représentant les interactions binaires entre les différentes molécules.

Pour une température T donnée, la pression de van der Waals s'écrit :

$$p(\tau) = \frac{RT}{\tau - b} - \frac{a}{\tau^2}. \quad (3.39)$$

Remarque 4. Si $a = b = 0$, on retrouve l'équation des gaz parfaits.

Le modèle de van der Waals est une loi cubique qui est connue pour décrire le phénomène de transition de phase liquide-vapeur. La figure 3.1 illustre le profil de la pression à différentes températures. Pour une température supérieure à la température critique T_c , la courbe de pression est strictement décroissante et convexe [Cal85]. Pour $T = T_c$ la courbe isotherme admet un point d'inflexion au point (τ_c, p_c) , appelé point critique. En-dessous de la température critique les courbes isothermes ne sont plus monotones. Dans la zone dite spinodale (indiquée en pointillés sur la Figure 3.1), la pression est une fonction croissante du volume spécifique, ce qui n'est pas physiquement admissible. Pour une isotherme donnée, on définit les valeurs τ_- et τ_+ comme étant respectivement les minimum et maximum locaux délimitant la zone de croissance de la pression. Les branches décroissantes définies sur les intervalles $]b, \tau_-[$ et $]\tau_+, +\infty[$ sont physiquement admissibles et correspondent au comportement des phases liquide et vapeur.

3.3.2 Représentation isotherme

On dit que l'équation (3.39) est une équation incomplète au sens où on ne peut pas retrouver tous les potentiels thermodynamiques tel que l'énergie, ou l'entropie, ne connaissant que la pression.

Une manière d'obtenir la loi de pression (3.39) est de partir de l'expression de l'énergie extensive de van der Waals [LL69]

$$F(M, V) = \frac{-aM^2}{V} + RT(M \log \left(\frac{M}{V - Mb} \right) - M). \quad (3.40)$$

Cela nous permet de définir l'énergie libre de Helmholtz f

$$f(\tau) = f \left(\frac{V}{M} \right) = F \left(1, \frac{V}{M} \right),$$

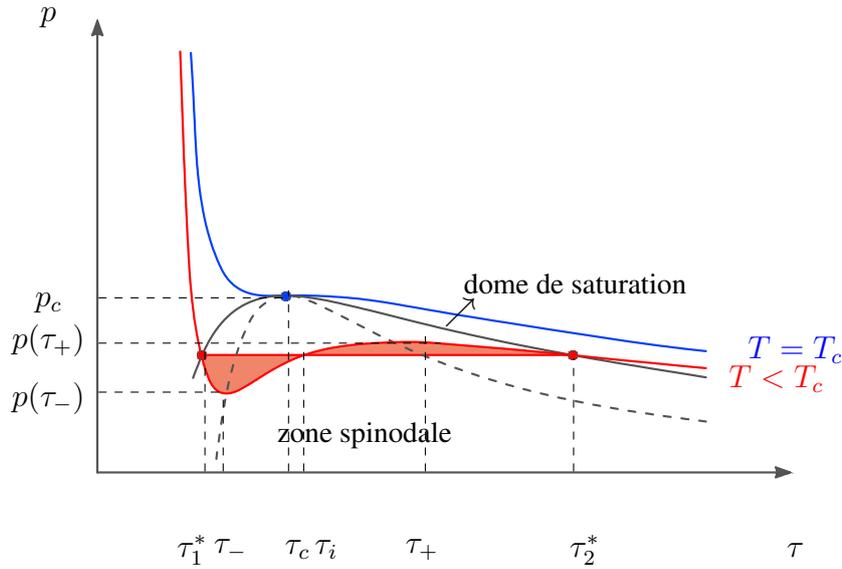


FIGURE 3.1 – Représentation de la loi de van der Waals dans le plan (τ, p) .

ce qui donne l'expression de l'énergie libre de van der Waals en fonction du volume spécifique

$$f(\tau) = \frac{-a}{\tau} + RT \left(\log \left(\frac{1}{\tau - b} \right) - 1 \right), \text{ pour } \tau > b. \quad (3.41)$$

En dérivant (3.40) par rapport à la masse, on obtient le potentiel chimique μ :

$$\mu(\tau) = -\frac{2a}{\tau} + RT \left(\frac{\tau}{\tau - b} + \log \left(\frac{1}{\tau - b} \right) - 1 \right), \text{ pour } \tau > b. \quad (3.42)$$

Loi réduite isotherme Il est plus commode de travailler avec la loi de van der Waals réduite qui permet une meilleure visualisation dans le plan (τ, p) . On rappelle sa construction, détaillée dans [LL69]. On se place à la température $T = T_c$. Au point critique les dérivées partielles première et seconde de p par rapport au volume spécifique sont nulles. Ceci revient alors au système d'équations suivant

$$p(\tau_c) = \frac{RT_c}{\tau_c - b} - \frac{a}{\tau_c^2} = p_c, \quad (3.43)$$

$$p'_\tau(\tau_c) = \frac{-RT_c}{(\tau_c - b)^2} + \frac{2a}{\tau_c^3} = 0, \quad (3.44)$$

$$p''_\tau(\tau_c) = \frac{2RT_c}{(\tau_c - b)^3} - \frac{6a}{\tau_c^4} = 0. \quad (3.45)$$

Ainsi, en combinant les équations ci-dessus, on obtient l'expression de p_c , T_c et τ_c

$$T_c = \frac{8a}{27bR},$$

$$\tau_c = 3b,$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

En considérant les quantités normalisées c'est-à-dire en remplaçant respectivement T , τ et p par $T' = \frac{T}{T_c}$, $\tau' = \frac{\tau}{\tau_c}$ et $p' = \frac{p}{p_c}$ et en omettant les primes pour la simplification dans la suite, on obtient ce qu'on appelle la loi réduite de van der Waals

$$p(\tau) = \frac{8T}{3\tau - 1} - \frac{3}{\tau^2}, \quad (3.46)$$

où la température T est un paramètre.

En résumé l'équation réduite de van der Waals (3.46) est un cas particulier de l'équation (3.39) avec $a = 3$, $b = \frac{1}{3}$ et $R = \frac{8}{3}$. On en déduit l'expression de l'énergie réduite de van der Waals :

$$f(\tau) = \frac{-3}{\tau} + \frac{8T}{3} \left(\log \left(\frac{3}{3\tau - 1} \right) - 1 \right), \quad (3.47)$$

et celle du potentiel chimique

$$\mu(\tau) = \frac{-6}{\tau} + \frac{8T}{3} \left(\log \left(\frac{3}{3\tau - 1} \right) + \frac{3\tau}{3\tau - 1} - 1 \right). \quad (3.48)$$

Loi des aires égales Pour une température T inférieure à la température critique T_c la pression est croissante dans la zone spinodale. Rappelons que ce n'est pas physiquement admissible. Pour pallier ce problème, on propose la correction de Maxwell (voir [Cal85]) qui remplace la pression par un segment à pression constante $p^* := p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*)$ entre les deux points τ_1^* et τ_2^* . Cette construction consiste à construire le segment $[(\tau_1^*, p^*), (\tau_2^*, p^*)]$ de sorte à ce que l'aire de la partie rouge sur la Figure 3.1 entre τ_1^* et τ_i est égale à celle entre τ_i et τ_2^* .

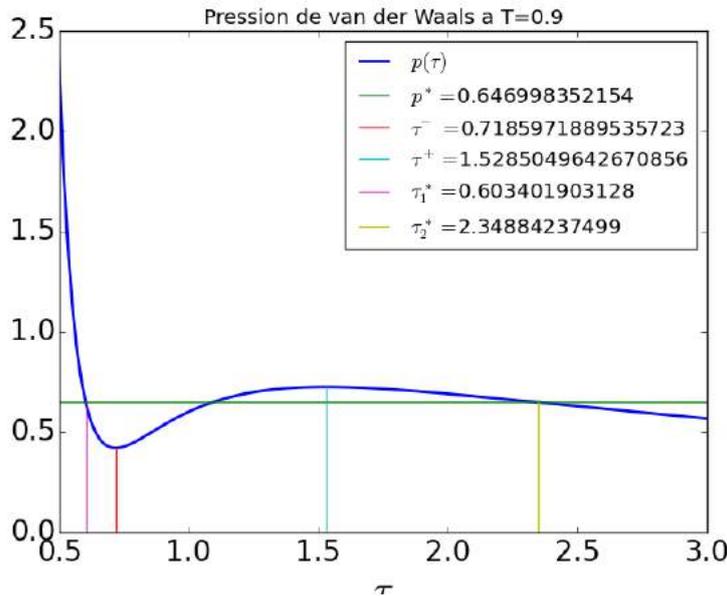


FIGURE 3.2 – Représentation de la loi de van Der Waals dans le plan (τ, p) .

Cette construction est équivalente à imposer l'égalité des pressions et potentiels chimiques des deux phases. Elle sera détaillée dans le chapitre suivant, en se basant sur la thèse de F. Caro [Car04]. Le segment $[(\tau_1^*, p^*), (\tau_2^*, p^*)]$ est une représentation dans le plan (τ, p) de la coexistence des deux phases.

Dans la Figure 3.2, on représente la courbe isotherme de l'équation de van der Waals réduite à la température $T = 0.9$. On observe sur cette figure, l'égalité de la pression au points τ_1^* et τ_2^* ainsi que la loi des aires égales. Dans la figure 3.3, on trace le potentiel chimique et l'énergie libre de van der Waals à la même température $T = 0.9$. On remarque toujours l'égalité du potentiel chimique aux points τ_1^* et τ_2^* et la

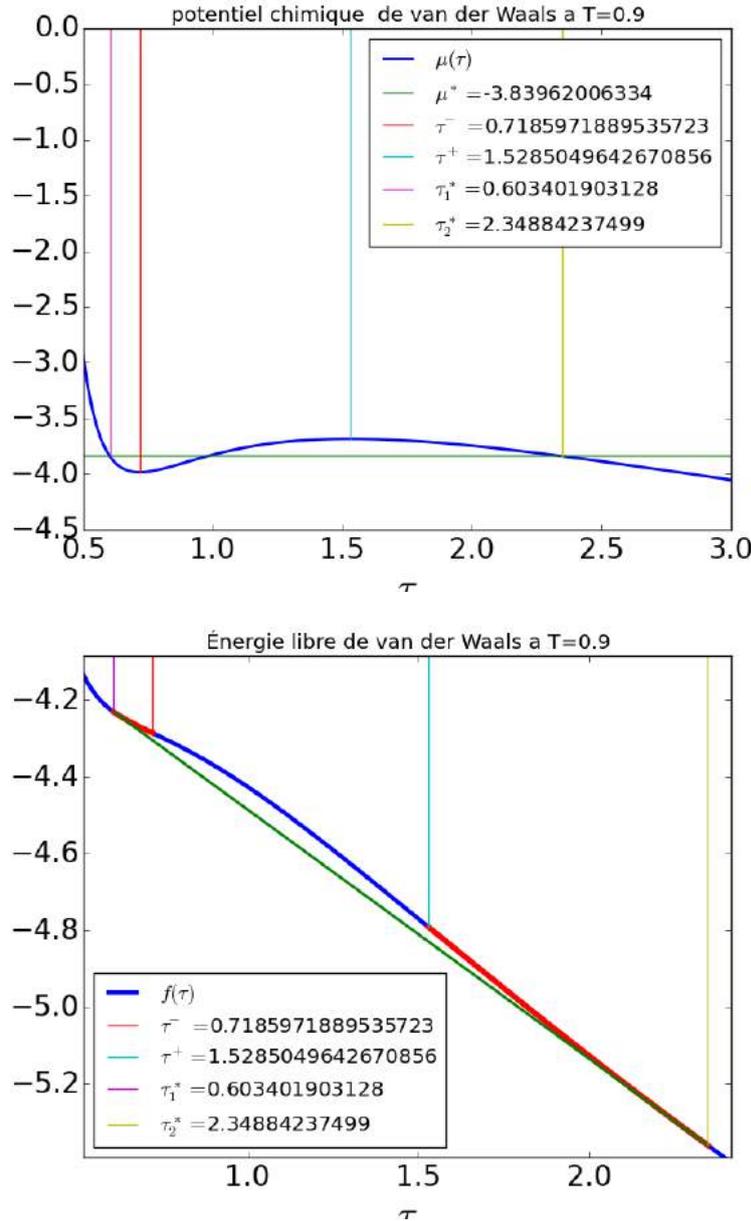


FIGURE 3.3 – Représentation du potentiel chimique dans le plan (τ, μ) en haut et l'énergie libre dans le plan (τ, f) en bas de la loi d'état de van Der Waals pour une température égale à 0.9. La courbe en rouge de l'énergie libre représente l'ensemble des états métastables, la droite en vert désigne la droite bitangente dont les points de contact avec la courbe sont les points τ_1^* et τ_2^* . On observe la perte de convexité de l'énergie libre entre les points τ_- et τ_+ .

concavité de l'énergie libre de Helmholtz de van der Waals entre les points τ_- et τ_+ . Les valeurs des points τ_1^* , τ_2^* , τ_- et τ_+ sont listées à $T = 0,9$ dans le tableau suivant.

	valeurs de τ_1^* , τ_2^* , τ_- et τ_+ à $T = 0.9$.
$\tau_- =$	0.718597188971889535723
$\tau_+ =$	1.5285049642670856
$\tau_1^* =$	0.603401903128
$\tau_2^* =$	2.34884237499

Néanmoins, cette solution fait disparaître une partie importante de la courbe qui est située d'une part entre τ_1^* et τ_- et d'autre part entre τ_+ et τ_2^* . Ces parties décrivent des états purs, admissibles, appelés *états*

métastables. Ces états sont évoqués par Landau et Lifschitz [LL69] :

"we must distinguish between metastable and stable equilibrium states. A body in a metastable state may not return to it after a sufficient deviation." Ce sont ces états que nous souhaitons atteindre.

3.3.3 Prise en compte de la température T

L'énergie extensive de van der Waals en tant que fonction positivement homogène degré 1 des variables extensives S , M et V peut s'écrire sous la forme suivante [Cal85]

$$E(M, V, S) = \frac{-aM^2}{V} + M \frac{R}{C_v} (V - bM) \frac{-R}{C_v} \exp\left(\frac{S}{MC_v}\right), \quad (3.49)$$

avec C_V la chaleur spécifique à volume constant, a et b les constantes positives de van der Waals.

D'après la description thermodynamique que l'on a fait pour un seul fluide, on sait que l'énergie intensive de van der Waals s'obtient par la relation

$$e(\tau, s) = \frac{1}{M} E\left(1, \frac{M}{V}, \frac{S}{V}\right).$$

Ceci permet l'obtention de la forme suivante

$$e(\tau, s) = (\tau - b) \frac{-R}{C_V} \exp\left(\frac{s}{C_V}\right) - \frac{a}{\tau}. \quad (3.50)$$

D'après les définitions de la pression, le potentiel chimique et la température on a

$$T(\tau, s) = \frac{\partial e}{\partial s}(\tau, s) = \frac{1}{C_V} (\tau - b) \frac{-R}{C_V} \exp\left(\frac{s}{C_V}\right). \quad (3.51)$$

$$p(\tau, s) = \frac{-\partial e}{\partial \tau}(\tau, s) = \frac{R}{C_V} (\tau - b) \frac{-R}{C_V} \exp\left(\frac{s}{C_V}\right) - \frac{a}{\tau^2} \quad (3.52)$$

Finalement, le potentiel chimique de van der Waals s'écrit sous la forme suivante

$$\mu(\tau, s) = \frac{-2a}{\tau} + (\tau - b) \frac{-R}{C_v} \exp\left(\frac{s}{C_v}\right) \left(\frac{R\tau}{C_v} (\tau - b)^{-1} - \frac{s}{C_v} + 1 \right). \quad (3.53)$$

Remarque 5. Dans le travail [GM12], on trouve une méthode directe pour construire une thermodynamique à partir d'une loi d'état en utilisant naturellement le gaz parfait comme limite pour $\tau \rightarrow +\infty$.

Pour retrouver l'énergie associée à van der Waals par exemple, on part de la relation de Gibbs (3.27), en considérant ensuite cette relation par rapport aux variables (T, τ) , on trouve

$$\partial_T s = \frac{\partial_T e}{T} \quad \text{et} \quad \partial_\tau s = \frac{\partial_\tau e + p}{T}. \quad (3.54)$$

Ce qui donne après quelques manipulations

$$\partial_\tau e = -T^2 \partial_T \left(\frac{p}{T} \right). \quad (3.55)$$

En injectant l'expression de la pression isotherme de van der Waals (3.39) dans (3.55), on trouve

$$\partial_\tau e = \frac{-a}{\tau^2}. \quad (3.56)$$

En intégrant l'expression (3.56) entre τ et $+\infty$, on obtient

$$e = C_v T - \frac{a}{\tau}, \quad (3.57)$$

où on a pris l'énergie des gaz parfaits comme $C_v T$.

Remarque 6. Dans ce qui suit, on détaille l'obtention de la loi complète de van der Waals à partir de sa loi incomplète. On peut se référer pour plus de détails [Fac08], [FM18] et [Cal85].

Afin de déterminer une fonction d'état permettant de décrire le phénomène de la transition de phases, il faut prendre en considération certaines contraintes définies par la thermodynamique. Parmi ces contraintes on peut citer pour l'instant :

- La température T est strictement positive d'après le Postulat 2.
- La chaleur spécifique à volume constant C_v est une constante strictement positive dépendant de chaque fluide.
- La loi d'état $e : (\tau, s) \mapsto e(\tau, s)$ est une fonction non nécessairement convexe.

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à déterminer une équation pour l'entropie associée à la loi d'état de van der Waals. En général, l'équation d'état incomplète peut être décrite comme une fonction du volume spécifique τ et de la température T :

$$p(\tau, T) = \frac{RT}{\tau - b} - v(\tau), \quad (3.58)$$

soit

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{\tau - b} - v(\tau), \quad (3.59)$$

avec :

- R est la constante des gaz universelle, valant 8.3144 j/m k ,
- b est une constante spécifique,
- v est une fonction de volume,

Dans le cas particulier pour la loi de van der Waals on a :

$$v(\tau) = \frac{a}{\tau^2}, \quad (3.60)$$

où a est une constante dépendant de la nature de gaz.

On veut déterminer une expression de l'entropie interne $s(\tau, e)$ pour un fluide de van der Waals ayant l'équation d'état incomplète (3.58)-(3.60).

L'équation d'état de l'équation recherchée devrait être sous la forme :

$$\frac{1}{T} = f(\tau, e), \quad (3.61)$$

où e est l'énergie interne du fluide.

Vu les propriétés de l'entropie décrites dans la partie (4.1), et en utilisant les équations (3.58)-(3.61)-(3.60), la différentielle de l'entropie s est alors donnée par :

$$ds = \frac{p}{T} d\tau + \frac{1}{T} de.$$

D'autre part, s est une forme différentielle exacte ceci se traduit par :

$$\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial\tau}|_e = \frac{\partial(\frac{p}{T})}{\partial e}|_\tau,$$

ainsi en utilisant l'expression (3.59)

$$\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial\tau}|_e = -v(\tau)\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial e}|_\tau.$$

Posons $y = y(\tau, e(\tau))$ on a : $e'(\tau) = \frac{\partial e}{\partial y}|_\tau \frac{\partial y}{\partial \tau}|_e = -v(\tau)$.

Un choix possible est alors :

$$\frac{1}{T} = \Psi\left(\frac{a}{\tau} + e\right),$$

où Ψ est une fonction inconnue. La fonction Ψ est ensuite choisie comme $\Psi(z) = A/z$ pour être compatible avec les gaz parfaits, ce qui donne

$$\frac{1}{T} = \frac{A}{\frac{a}{\tau} + e},$$

ainsi par intégration on trouve :

$$s(\tau, e) = A \ln\left(\frac{a}{\tau} + e\right) + w(\tau). \quad (3.62)$$

Cherchons l'expression de $w(\tau)$. D'après l'expression (3.62), on a :

$$\frac{\partial s}{\partial \tau}|_e = \frac{-aA}{\tau^2\left(\frac{a}{\tau} + e\right)} + w'(\tau)$$

d'autre part,

$$\frac{\partial s}{\partial \tau}|_e = \frac{-aA}{\tau^2\left(\frac{a}{\tau} + e\right)} + \frac{R}{\tau - b} = \frac{p}{T},$$

ainsi $w(\tau) = \int \left(\frac{R}{\tau - b}\right) d\tau = R \ln(\tau - b) + s_0$ où s_0 est une constante.

Par suite,

$$s(\tau, e) = A \ln\left(\frac{a}{\tau} + e\right) + R \ln(\tau - b) + s_0. \quad (3.63)$$

Si on s'intéresse à déterminer l'expression de l'entropie en isotherme c'est-à-dire $s(\tau, T)$, il suffit juste de remplacer l'expression $\frac{a}{\tau} + e$ par AT pour obtenir finalement :

$$s(\tau, T) = A \ln(AT) + R \ln(\tau - b) + s_0.$$

Finalement, on peut définir la chaleur spécifique à volume constant par : $C_v := S_T T = A$.

Le point critique et la détection des états métastables

L'énergie de van der Waals (3.50) est strictement convexe dans la direction portée par s au sens où

$$\frac{\partial^2 e}{\partial s^2}(\tau, s) > 0 \quad \forall(\tau, s) \text{ dans le domaine de } e \quad (3.64)$$

mais change de concavité dans la direction portée par τ . Cette propriété va s'avérer essentielle dans le chapitre suivant.

La zone de non convexité de l'énergie de van der Waals contient la zone spinodale décrite dans le plan (τ, p) . Il s'avère que la loi des aires égales correspond à la construction de l'enveloppe convexe de l'énergie. Pour plus de détails on se réfère à [Car04], [Fac08], [Mat10] et au chapitre suivant. Convexifier l'énergie est équivalent à résoudre un problème de minimisation sous contraintes qu'on détaillera dans les chapitres qui suivent. Ceci permet aussi de déterminer les points (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) vérifiant l'égalité de pression,

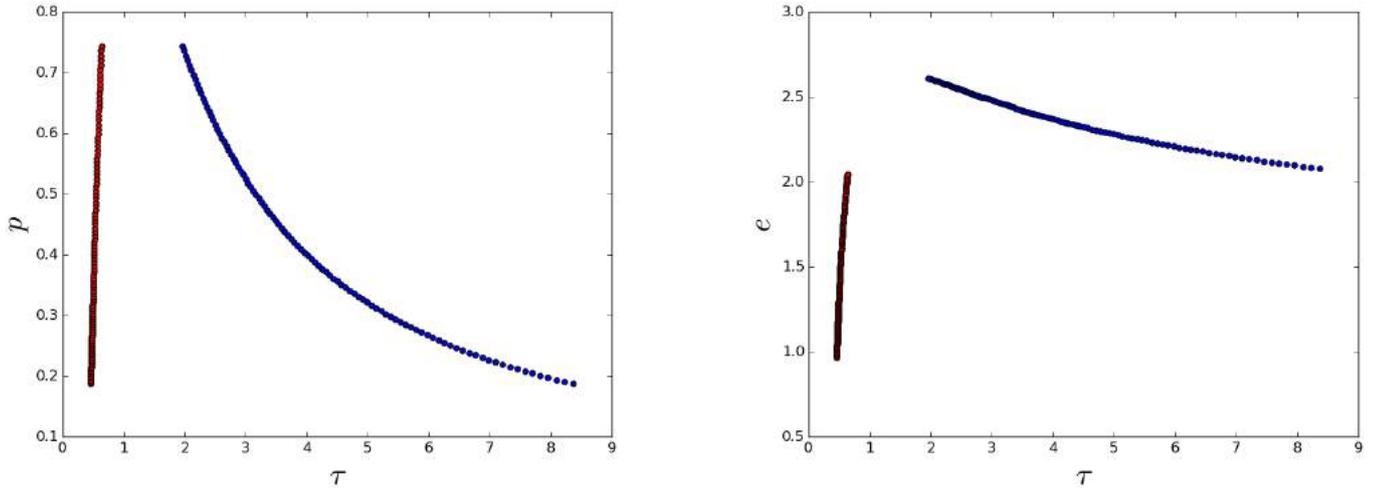


FIGURE 3.4 – Représentation des états (τ_1^*, τ_2^*) pour des valeurs différentes de températures sous critiques dans l'intervalle $[0.69, 0.93]$. À gauche on a la représentation dans le plan volume-pression, où l'on désigne par le graphe en rouge, les états $(\tau_1^*, p(\tau_1^*))$, et par celui en bleu les états $(\tau_2^*, p(\tau_2^*))$ avec p la pression donnée par (3.46) pour les valeurs de température T dans l'intervalle $[0.69, 0.93]$. À droite, on a la représentation dans le plan volume-énergie, de même on désigne par le graphe des points en rouge les états $(\tau_1^*, e_1^*) = (\tau_1^*, C_v \times T - a/\tau_1^*)$, et en bleu celui des états $(\tau_2^*, e_2^*) = (\tau_2^*, C_v \times T - a/\tau_2^*)$ pour les valeurs de température T dans l'intervalle $[0.69, 0.93]$.

température et potentiel chimique et caractérisant l'enveloppe convexe de l'énergie à l'équilibre thermodynamique. La figure 3.4 représente les points (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) obtenus pour différentes températures sous-critiques dans le plan volume-pression et volume-énergie. Cependant, la construction de l'enveloppe convexe fait disparaître les états métastables, d'où la nécessité de faire la représentation complète.

Avant de commencer l'étude pour détecter les états métastables, il est important de noter que la loi d'énergie de van der Waals (3.50) est strictement croissante par rapport à s . En fait, ceci est vrai grâce à la positivité de la température sur le domaine de e imposée par le Postule 2. Cette propriété nous permet le passage de l'énergie à l'entropie par un changement de variables bien adéquat comme on a montré précédemment.

Dans la suite, on va faire l'étude des propriétés de l'entropie de van der Waals vu que dans le chapitre 6 les résultats sont obtenus sur l'entropie de van der Waals.

L'entropie intensive de van der Waals prend la forme suivante :

$$s(\tau, e) = C_v \ln\left(\frac{a}{\tau} + e\right) + R \ln(\tau - b) + s_0. \quad (3.65)$$

Maintenant, on s'intéresse à l'étude de la fonction s . D'abord, on note que s est bien définie sur l'ensemble

$$D_s := \{(\tau, e) \in \mathbb{R}^2; e > -\frac{a}{\tau} \text{ et } \tau > b\}. \quad (3.66)$$

Sur ce domaine non convexe, l'entropie s est une fonction de classe C^2 . On s'intéresse de plus à étudier la concavité de s qui va être utilisée dans la suite.

Dans un premier temps, on peut exprimer les dérivées premières de s par rapport à τ et e comme suit :

$$\begin{cases} \frac{\partial s}{\partial \tau} \Big|_e = \frac{-aC_v}{\tau^2} + \frac{R}{\tau - b}, \\ \frac{\partial s}{\partial e} \Big|_\tau = \frac{\tau C_v}{\frac{a}{\tau} + e}, \end{cases} \quad (3.67)$$

Remarque 7. À partir de l'expression des dérivées partielles premières de s (3.67), on peut remarquer que la fonction d'entropie de van der Waals n'admet pas de point critique. En effet, la dérivée partielle de s par rapport à e est toujours strictement positive pour tout (τ, e) dans le domaine D_s .

Ensuite, dans le but de caractériser la concavité de la fonction s , on a besoin de déterminer les éléments de la matrice Hessienne de s pour une donnée (τ, e) . Ainsi, quelques manipulations permettent d'obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau^2} \Big|_e = \frac{\frac{aC_v}{\tau^3} \left(\frac{a}{\tau} + 2e \right)}{\left(\frac{a}{\tau} + e \right)^2} - \frac{R}{(\tau - b)^2}, \\ \frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \Big|_\tau = \frac{-C_v}{\left(\frac{a}{\tau} + e \right)^2}, \\ \frac{\partial^2 s}{\partial \tau \partial e} = \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial \tau} = \frac{C_v \left(\frac{a}{\tau^2} \right)}{\left(\frac{a}{\tau} + e \right)^2}. \end{array} \right. \quad (3.68)$$

On remarque que la matrice Hessienne de s est symétrique ce qui est évident par le lemme de Schwarz comme la loi d'état s est une fonction de classe C^2 . De plus, $\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \Big|_\tau < 0$ donc s est une fonction concave sur l'ensemble C_s

$$C_s := \left\{ (\tau, e) \in D_s; \frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \Big|_\tau \frac{\partial^2 s}{\partial \tau^2} \Big|_e > \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \tau \partial e} \right)^2 \right\}. \quad (3.69)$$

La pression p et la température T de van der Waals s'écrivent alors :

$$p(\tau, e) = \frac{R}{C_v(\tau - b)} \left(e + \frac{a}{\tau} \right) - \frac{a}{\tau^2}. \quad (3.70)$$

$$T(\tau, e) = \frac{\left(e + \frac{a}{\tau} \right)}{C_v}. \quad (3.71)$$

L'expression du potentiel chimique de van der Waals s'obtient comme suit :

$$\mu(\tau, e) = \frac{R\tau}{C_v(\tau - b)} \left(e + \frac{a}{\tau} \right) - \frac{a}{\tau} - \frac{\left(e + \frac{a}{\tau} \right)}{C_v} s(\tau, e) + e, \quad (3.72)$$

Afin de déterminer l'ensemble des états métastables, on a besoin d'abord d'évaluer la température critique T_c . En effet, on rappelle que pour toute température inférieure à la température critique les états métastables existent. Donc, pour déterminer l'ensemble des états métastables on est obligé de connaître la valeur de la température critique. Le moyen pour chercher cette valeur, se fait d'abord par déterminer l'ensemble des points (τ, e) pour lesquels on a un changement de concavité de l'entropie s de van der Waals. La proposition suivante définit alors tous les points de dégénérescence de la matrice Hessienne de s ce qui permet de connaître la concavité de l'entropie s pour chaque domaine du plan (τ, e) .

Proposition 5. La matrice Hessienne de s n'est pas inversible sur l'ensemble :

$$O = \{ (\tau, e) \in D_s; e = g(\tau) \},$$

où

$$g(\tau) = \frac{2aC_v(\tau - b)^2}{R\tau^3} - \frac{a}{\tau}, \quad \forall \tau \in (0, +\infty). \quad (3.73)$$

Démonstration. Pour chaque $(\tau, e) \in D_s$, la matrice Hessienne de l'entropie de van der Waals s s'exprime comme

$$A = \frac{1}{C_v T^2} \begin{pmatrix} \frac{a}{\tau^3} \left(\frac{a}{\tau} + 2e \right) - C_v \frac{T^2 R}{(\tau - b)^2} & \frac{a}{\tau^2} \\ \frac{a}{\tau^2} & -1 \end{pmatrix}.$$

Le déterminant de la matrice A s'annule si et seulement si

$$-\frac{a}{\tau^3} \left(\frac{a}{\tau} + 2e \right) + C_v \frac{T^2 R}{(\tau - b)^2} - \frac{a^2}{\tau^4} = 0$$

d'une manière équivalente

$$-\frac{2a}{\tau^3} \left(e + \frac{a}{\tau} \right) + C_v \frac{T^2 R}{(\tau - b)^2} = 0$$

ce qui permet d'obtenir

$$C_v T \left(-\frac{2a}{\tau^3} + \frac{TR}{(\tau - b)^2} \right) = 0.$$

D'une part, par la positivité de la température T sur le domaine de s , on a

$$\begin{aligned} \det A = 0 &\Leftrightarrow -\frac{2a}{\tau^3} + \frac{TR}{(\tau - b)^2} = 0 \\ &\Leftrightarrow -\frac{2a}{\tau^3} + \frac{R(e + \frac{a}{\tau})}{C_v(\tau - b)^2} = 0 \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{C_v \tau^3 (\tau - b)^2} \left(-2aC_v(\tau - b)^2 + R\tau^3 \left(e + \frac{a}{\tau} \right) \right) = 0. \end{aligned}$$

D'autre part, sur le domaine de s , on a

$$C_v \tau^3 (\tau - b)^2 > 0,$$

donc $\det A = 0$ est équivalente à avoir

$$\left(e + \frac{a}{\tau} \right) = \frac{2aC_v(\tau - b)^2}{R\tau^3}$$

soit finalement

$$e = \frac{2aC_v(\tau - b)^2}{R\tau^3} - \frac{a}{\tau} := g(\tau).$$

□

Remarque 8. Si l'on considère la température T comme un paramètre fixé, on obtient alors que $\det A = 0$ est équivalent à $p'(\tau) = 0$ avec p est la pression isotherme de van der Waals (3.39) paramétrée par la température T . Ceci permet de caractériser les extrema locaux de la pression isotherme de van der Waals (3.39). Autrement dit, on obtient les points τ_- et τ_+ pour chaque température T .

Dans les deux propositions suivantes, on étudie l'ensemble de points critiques de la fonction g ainsi que quelques propriétés de la fonction g . Ceci permet d'avoir une idée générale sur l'allure de la courbe d'équation $e = g(\tau)$ dans le plan (τ, e) , sans connaître nécessairement les valeurs des constantes C_v , a , b et R qui peuvent varier d'un gaz à un autre

Proposition 6. La fonction g admet deux points critiques τ_1 et τ_2 donnés par $\tau_i = \frac{b}{1 - X_i}$, $i = 1, 2$, où X_i est défini comme :

$$X_1 = \frac{1}{3} - \frac{R}{6C_v} \sqrt{\frac{2C_v}{R}} \sqrt{3 + \frac{2C_v}{R}} \text{ et } X_2 = \frac{1}{3} + \frac{R}{6C_v} \sqrt{\frac{2C_v}{R}} \sqrt{3 + \frac{2C_v}{R}}. \quad (3.74)$$

Démonstration. Comme on l'a déjà défini, la fonction g est donnée par :

$$g(\tau) = -\frac{a}{\tau} + \frac{2aC_v}{R\tau^2} (\tau - b)^3$$

donc

$$g'(\tau) = \frac{a}{\tau^2} \left(1 - \frac{6C_v}{R\tau^2} (\tau - b)^2 + \frac{4C_v}{R\tau} (\tau - b)\right).$$

Pour chercher les points critiques de la fonction g , il faut résoudre l'équation $g'(\tau) = 0$, ceci nous ramène à résoudre l'équation de second degré suivante

$$-\frac{6C_v X^2}{R} + \frac{4C_v X}{R} + 1 = 0, \quad (3.75)$$

avec $X = \frac{\tau - b}{\tau}$.

Le discriminant réduit associé au polynôme de degré 2 (3.75) s'exprime par

$$\Delta' = \frac{4C_v^2}{R^2} + \frac{6C_v}{R}$$

qui est toujours positif par la positivité de R et C_v . Donc l'équation (3.75) admet deux solutions réelles X_1 et X_2 données par :

$$X_1 = \frac{1}{3} - \frac{R}{6C_v} \sqrt{\frac{2C_v}{R}} \sqrt{3 + \frac{2C_v}{R}} \text{ et } X_2 = \frac{1}{3} + \frac{R}{6C_v} \sqrt{\frac{2C_v}{R}} \sqrt{3 + \frac{2C_v}{R}}. \quad (3.76)$$

□

Remarque 9. Dans ce travail, on s'intéresse à trouver les points critiques τ_i de la fonction g qui sont dans le domaine physique $]b, +\infty[$. Par les calculs, on peut vérifier que $\tau_1 = \frac{b}{1 - X_1}$ avec X_1 donnée par la relation (3.74) est toujours inférieure à b . Alors que l'autre point critique de g , τ_2 , est plus grand que b si la condition suivante sur C_v et R est vérifiée

$$C_v > \frac{R}{2}.$$

Cette dernière inégalité semble être toujours vérifiée car pour les gaz parfaits on a $C_v \geq \frac{3R}{2}$ avec égalité pour les gaz monoatomiques.

Si la température est considérée comme juste un paramètre dans la forme explicite de la température de van der Waals (3.71), alors on peut définir les courbes isothermes dans le plan (τ, e) par les fonctions iso_β définies par :

$$iso_\beta(\tau) = C_v \beta - \frac{a}{\tau}, \quad (3.77)$$

où β est un paramètre positif qui représente la température. Dans le but de déterminer les points d'intersection entre les courbes de iso_β données dans l'équation (3.77) pour des différentes valeurs de températures, on a besoin de connaître les propriétés suivantes de la fonction g .

Proposition 7. La fonction g donnée par l'expression (3.73) vérifie les propriétés suivantes :

1. $\lim_{\tau \rightarrow +\infty} g(\tau) = 0$.
2. $\lim_{\tau \rightarrow b^+} g(\tau) = \frac{-a}{b}$.
3. Pour $\tau > \frac{2bC_v + \sqrt{2C_v b^2 R}}{2C_v - R}$, et $C_v > \frac{R}{2}$ on a $g(\tau) > 0$.

Démonstration. Les deux premières propriétés sont évidentes à partir de l'expression de la fonction g . Maintenant, on cherche le domaine sur τ tel que g est une fonction strictement positive.

$$\begin{aligned}
 g(\tau) > 0 &\Leftrightarrow \frac{2aC_v(\tau - b)^2}{R\tau^3} > \frac{a}{\tau} \\
 &\Leftrightarrow \frac{2C_v(\tau - b)^2}{R\tau^2} > 1 \\
 &\Leftrightarrow 2C_v(\tau - b)^2 > \tau^2 R \\
 &\Leftrightarrow 2C_v(\tau^2 - 2\tau b + b^2) - \tau^2 R > 0 \\
 &\Leftrightarrow (2C_v - R)\tau^2 - 4C_v b\tau + 2C_v b^2 > 0.
 \end{aligned}$$

Considérons alors le polynôme de degré 2 suivant :

$$h(\tau) := (2C_v - R)\tau^2 - 4\tau b C_v + 2C_v b^2 = 0, \quad (3.78)$$

Le discriminant du polynôme (3.78) est donné par :

$$\Delta' = 4C_v^2 b^2 - (2C_v - R)(2C_v b^2) = 2C_v R b^2 > 0,$$

donc le polynôme (3.78) admet deux solutions réelles τ^1, τ^2 , où pour $i = 1, 2$ τ^i prennent les valeurs suivantes :

$$\tau^i = \frac{-b' \pm \sqrt{\Delta'}}{a} = \frac{2bC_v \pm \sqrt{2C_v b^2 R}}{(2C_v - R)}, \quad (3.79)$$

donc pour $\tau < \tau^1$ ou $\tau > \tau^2$ on a $g(\tau) > 0$ avec

$$\tau^1 = \frac{2bC_v - \sqrt{2C_v b^2 R}}{(2C_v - R)} \text{ et } \tau^2 = \frac{2bC_v + \sqrt{2C_v b^2 R}}{(2C_v - R)}.$$

Comme nous sommes intéressés à trouver les valeurs de $\tau > b$, il faut alors déterminer le signe de $\tau^i - b$ pour $i = 1, 2$.

On a $\tau^2 > b$ si et seulement si $\frac{2bC_v + \sqrt{2C_v b^2 R}}{(2C_v - R)} > b$. Comme $C_v \geq R/2$ on obtient

$$\tau^2 > b \text{ si et seulement si } \sqrt{2C_v b^2 R} > -bR \text{ qui est toujours vrai .}$$

Pour $\tau^1 - b$, il prend le signe de $b - \sqrt{2C_v b^2 R}$ qui est toujours négatif si $C_v > \frac{R}{2}$.

On en conclut que si $C_v > \frac{R}{2}$, alors l'équation $h(\tau) = 0$ admet deux solutions réelles $\tau^1 < b$ et $\tau^2 > b$. \square

On cherche maintenant l'intersection entre les courbes de iso_β et celle de g .

Proposition 8. L'ensemble de points d'intersection de iso_β et g sont les solutions du polynôme suivant :

$$\beta R \tau^3 - 2a\tau^2 + 4a\tau b - 2ab^2 = 0. \quad (3.80)$$

Démonstration. $\forall \tau > 0$ $g(\tau) = iso_\beta(\tau)$ si et seulement si $C_v \beta - \frac{a}{\tau} = \frac{2aC_v(\tau - b)^2}{R\tau^3} - \frac{a}{\tau}$ ce qui est équivalent à

$$\beta = \frac{2a(\tau - b)^2}{R\tau^3}$$

soit

$$R\tau^3 \beta = 2a(\tau - b)^2.$$

□

Dans le tableau ci-dessous on calcule numériquement avec Maple les racines du polynôme (3.80). On donne quelques valeurs de β avec les constantes de van der Waals pour l'eau $a = 0.544 Pa.m^6$, $b = 0.005 m^3$, $R = 8.314 j.mol^{-1}k^{-1}$:

Racines du du polynôme (3.80)	τ_1	τ_2	τ_3
$\beta = 0.5$	0.004424692311	0.005881723645	0.2514207912
$\beta = 0.85$	0.004285105042	0.006263293119	0.1434087825
$\beta = 1$	0.004237478873	0.006422963418	0.1202031613
$\beta = 3$	0.003854302647	0.009280939883	0.03048595866
$\beta = 3.5$	0.003792263214	0.01082295012	0.02277438768
$\beta = 3.8$	0.003758390144	0.01284297194	0.001783642832
$\beta = 3.85$	0.003752957228	0.01365153032	0.01658605883
$\beta = 3.89$	0.003748652101	0.01494-0.00098 i	0.01494+0.00098 i
$\beta = 4$	0.003736996422	0.01448-0.00298 i	0.01448+0.00298i
$\beta = 10$	0.003324421705	0.00488-0.00863 i	0.00488+0.00863 i

Dans ce tableau, on observe que pour toute valeur de température β inférieure à la valeur 3.85, on a trois racines réelles du polynôme (3.80) dont l'une est inférieure à b . Pour les valeurs de $\beta = 3.89, 4, 10$, on a une seule racine réelle du polynôme (3.80) inférieure à b . Ainsi, la valeur de la température critique T_c est alors dans l'intervalle $]3.85, 3.89[$. On rappelle que pour toute température $\beta < T_c$, les deux racines réelles τ_2 et τ_3 sont les points τ_- et τ_+ correspondant aux extrema locaux de la pression isotherme de van der Waals à la température β .

On peut résumer les résultats obtenus dans l'étude précédente comme suit :

- La valeur de la température critique T_c correspond à la valeur β telle que l'intersection entre la courbe de iso_β et la courbe de g dans le plan (τ, e) est réduit au singleton (τ_c, e_c) .
- Pour des valeurs de température $\beta < T_c$, l'intersection entre chaque courbe de iso_β et celle de g déterminent les deux points (τ_-, e_-) , (τ_+, e_+) correspondants à la température β .
- Pour toute température $\beta > T_c$, aucune intersection se produit entre les courbes de iso_β et celle de g .

Dans la figure 3.5, on représente l'allure de la courbe de $\{e = g(\tau)\}$ ainsi que l'allure de 3 courbes iso_β correspondantes à une valeur critique, sous critique et sur critique. Le graphe des points étoilés dans la figure 3.5 représente l'ensemble des points (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) dans le plan (τ, e) .

On remarque suivant la figure 3.5 que pour une température β inférieure à la température critique la courbe de iso_β coupe celle de $\{e = g(\tau)\}$ en deux points distincts (τ_-, e_-) et (τ_+, e_+) . À la température critique, on a une seule intersection et pour une température supérieure à la température critique aucune intersection se produit. La zone spinodale est la zone définie par

$$\{(\tau, e) \in D_s, e < g(\tau)\}.$$

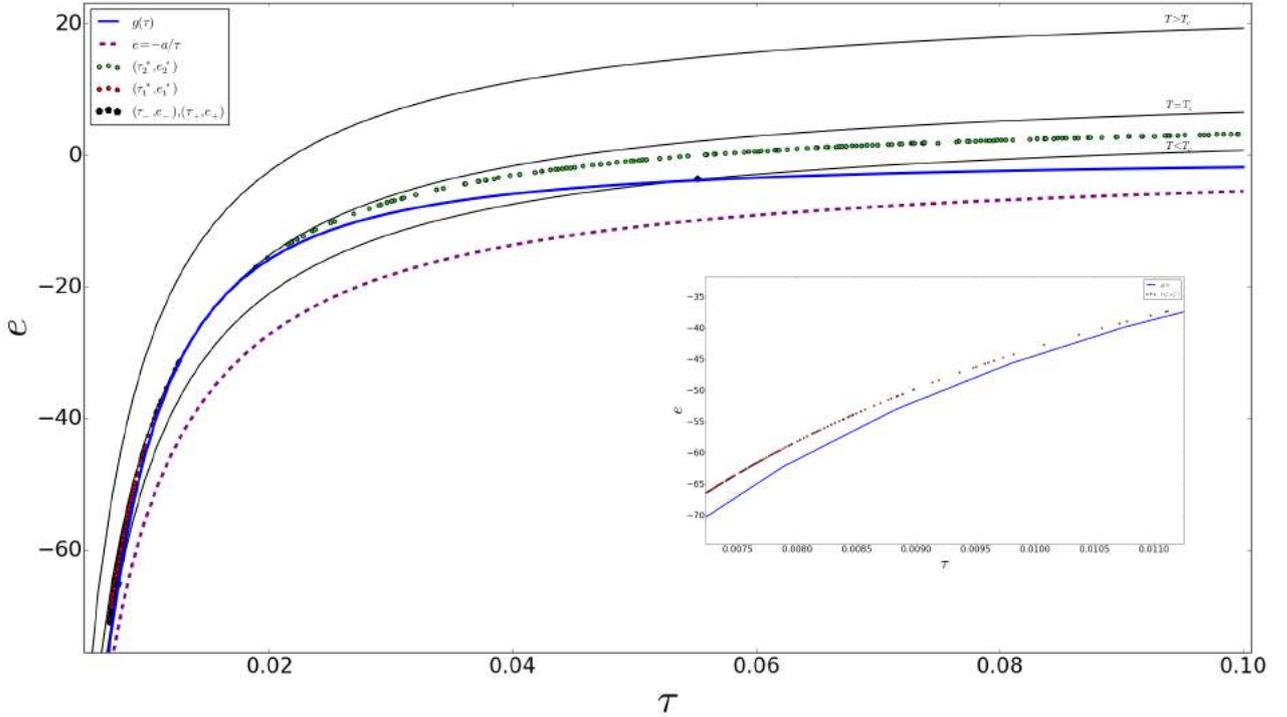


FIGURE 3.5 – Représentation des zones stable, métastable et spinodale dans le plan (τ, e) avec $a = 0.544$, $b = 0.005$, $R = 8.314$ et $C_v = 3.1$. La courbe pointillée en violet est l'hyperbole d'équation $e = \frac{-a}{\tau}$ intervenant dans le domaine de définition de l'entropie s de van der Waals. Les courbes en noir représentent trois isothermes critique, sous-critique, sur-critique, dans le plan (τ, e) . La courbe en bleu est la courbe de l'équation $e = g(\tau)$. On représente sur cette courbe l'intersection entre l'isotherme sous-critique et la courbe d'équation $e = g(\tau)$, ceci détermine les points (τ_-, e_-) (à gauche) et (τ_+, e_+) (à droite) pour cette température sous critique. Cependant, à la température critique T_c , on a un seul point d'intersection entre l'isotherme associée et la courbe bleue. Les points en vert foncé à droite représentent les points (τ_2^*, e_2^*) alors que ceux à gauche en rouge représentent les points (τ_1^*, e_1^*) . On rappelle que ces points sont définis d'une manière à avoir l'égalité de pression, température et potentiel chimique. La petite figure, située au milieu du dessin, représente un zoom pour mieux visualiser les états (τ_1^*, e_1^*) en rouge. Dans ce plan, la zone spinodale est située alors entre la courbe pointillée et celle en bleu. La zone métastable est délimitée par la courbe d'équation $e = g(\tau)$ et le graphe des états (τ_2^*, e_2^*) en vert foncé et (τ_1^*, e_1^*) en rouge.

Finalement, on identifie l'ensemble des états métastables comme étant les points (τ, e) situés entre la courbe $\{e = g(\tau)\}$ et la courbe g^* représentant le graphe des points (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) dans plan (τ, e) , voir figure 3.5.

Remarque 10. On peut établir une loi réduite non isotherme de l'entropie de van der Waals où la température est considérée comme fonction de variables d'états e et τ . Pour cela, on reprend la même démarche suivie dans le cas isotherme. On se place cette fois dans le plan (τ, e) . Ainsi, comme on a déjà vu dans la partie précédente le point critique (τ_c, e_c) est un point de la courbe $e = g(\tau)$ dans le plan (τ, e) comme on l'a identifié à l'unique point d'intersection entre la courbe isotherme critique d'équation $e = iso_{T_c}(\tau)$ et la courbe d'équation $e = g(\tau)$. En ce point, on a alors le système suivant :

$$T(\tau_c, e_c) = T_c, \quad (3.81a)$$

$$p(\tau_c, e_c) = p_c, \quad (3.81b)$$

$$s(\tau_c, e_c) = s_c, \quad (3.81c)$$

$$e_c = g(\tau_c), \quad (3.81d)$$

avec T_c , p_c et s_c les valeurs critiques respectives de la température T , la pression p et l'entropie s de la loi d'état de van der Waals données respectivement par les expressions (3.71)-(3.70)-(3.65). Donc, le système (3.81) est équivalent au système suivant :

$$e_c = C_v T_c - \frac{a}{\tau_c}, \quad (3.82a)$$

$$p_c = \frac{T_c}{\tau_c - b} - \frac{a}{\tau_c^2}, \quad (3.82b)$$

$$s_c = C_v \ln(C_v T_c) + R \ln(\tau_c - b), \quad (3.82c)$$

$$e_c = \frac{2aC_v(\tau_c - b)^2}{R\tau_c^3} - \frac{a}{\tau_c}, \quad (3.82d)$$

L'équation (3.82c) est obtenue en injectant la valeur de e_c donnée par l'expression (3.82a) dans l'expression (3.81c) et en supposant que $s_0 = 0$.

En combinant d'abord les équations (3.82a) et (3.82d) on obtient

$$T_c = \frac{2a(\tau_c - b)^2}{R\tau_c^3}, \quad (3.83)$$

Ainsi, en considérant les quantités normalisées c'est-à-dire en remplaçant T , τ , p , s et e par $\frac{T}{T_c}$, $\frac{\tau}{\tau_c}$, $\frac{p}{p_c}$, $\frac{s}{s_c}$ et $\frac{e}{e_c}$, on obtient la représentation suivante de C_v , b et R en fonction de a :

$$C_v = 1 + a, \quad (3.84a)$$

$$b = \frac{a}{a + 1}, \quad (3.84b)$$

$$R = 2a(1 - b)^2, \quad (3.84c)$$

avec a solution de

$$\frac{2a}{(1 + a)^2} \ln\left(\frac{1}{1 + a}\right) + (1 + a) \ln(1 + a) = 1. \quad (3.85)$$

Ce qui aboutit à l'entropie réduite de van der Waals. Dans ce manuscrit, on travaille avec la loi réduite de van der Waals seulement dans le cas isotherme vu la non linéarité en a de l'équation (3.85) dans le cas non isotherme.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté le cadre thermodynamique permettant d'avoir toutes les propriétés pour décrire un fluide simple. On a imposé le fait que l'énergie extensive n'est pas nécessairement convexe par rapport à l'entropie. On a vu aussi comment on peut passer du travail dans le cadre $E \mapsto E(M, V, S)$ à $S \mapsto S(M, V, E)$. Le passage à l'intensif étant indispensable dans la suite, c'est pour cette raison qu'on a établi toutes les relations thermodynamiques fondamentales pour un fluide simple en intensif. On a donné un exemple d'une loi d'état cubique qui est la loi d'état de van der Waals. On a fait l'étude de cette loi dans le cas isotherme où on a représenté les difficultés liées à la non convexité de l'énergie. Cette zone de non convexité, dans le plan (τ, p) , contient la zone spinodale qui décrit des états physiquement non admissibles, l'ensemble des points métastables et les points de Maxwell. Ensuite, on a abordé l'étude de l'entropie de van der Waals avec température qui nous a permis de représenter la zone spinodale, la température critique et l'ensemble des états métastables dans le plan (τ, e) . Dans le chapitre suivant, on va utiliser cette loi d'état pour étudier la transition de phase liquide-vapeur et décrire l'équilibre thermodynamique du mélange.

Équilibre thermodynamique d'un système composé de I sous-systèmes

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la description de l'équilibre thermodynamique d'un système liquide-vapeur. Pour se faire, on considère un système composé de I sous-systèmes avec une seule loi d'état extensive et non nécessairement convexe [JM16]. D'après les notions fondamentales de la thermodynamique, hors l'équilibre thermodynamique, l'énergie extensive du mélange est la somme des énergies extensives de chaque sous système [Cal85]. Par contre, par le second principe de la thermodynamique, l'énergie du mélange atteint son minimum à l'équilibre thermodynamique, ce qui nous mène à la création d'un problème de minimisation sous contraintes extensives. Dans un premier temps, on traduit en variables intensives le problème de minimisation sous contraintes extensives.

Ensuite, on rappelle quelques résultats d'analyse convexe qui interviennent dans la représentation du problème de minimisation sous les contraintes intensives. Ceux-ci nous permettent de connaître le nombre de phases présentes à l'équilibre thermodynamique. On montre aussi que pour la loi d'état de van der Waals, le problème de minimisation n'est valide que pour I plus petit ou égale à 2. Ces résultats sont des conséquences du théorème de Carathéodory [Roc97] qui représente dans ce travail une formulation mathématique de la règle de phase de Gibbs [Gib78]. À la fin de ce chapitre, on construit le problème de minimisation isotherme qui sera utilisé dans le chapitre qui suit.

4.2 Équilibre thermodynamique d'un système composé de I sous systèmes

Dans le but de décrire la thermodynamique de la transition entre les deux phases, on adopte l'approche suivante utilisée dans [JM16] : on suppose que le système décrivant le fluide d'un corps pur est divisé en I sous-systèmes, tels que chaque sous-système est caractérisé par sa masse $M_i \geq 0$, son volume $V_i > 0$ et son entropie S_i . On suppose de plus que chacun de ces sous-systèmes est considéré à l'équilibre, de façon à pouvoir définir leurs potentiels thermodynamiques dans la suite. Dans notre étude, on préserve les principes de conservation de masse, du volume, et de l'entropie du système, ce qui correspond aux

contraintes suivantes :

$$\sum_{i=1}^I M_i = M, \quad \text{conservation de la masse totale ,} \quad (4.1)$$

$$\sum_{i=1}^I V_i = V, \quad \text{non miscibilité des sous systèmes ,} \quad (4.2)$$

$$\sum_{i=1}^I S_i = S, \quad \text{conservation de l'entropie totale .} \quad (4.3)$$

Hors l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre du système est la somme des énergies partielles :

$$\mathfrak{E}((M_i, V_i, S_i)_i) = \sum_{i=1}^I E(M_i, V_i, S_i).$$

Par le second principe de la thermodynamique, on sait qu'à l'équilibre thermodynamique, l'énergie correspond à l'énergie minimale du problème d'optimisation suivant [Cal85] :

$$\mathfrak{E}(M, V, S) = \inf_{I \geq 1, M_i \geq 0, V_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I E(M_i, V_i, S_i) \right\}; \quad (4.4)$$

sous les contraintes (4.1) à (4.3).

Remarque 11. L'existence du minimum est assuré par le fait que l'ensemble des contraintes est un compact dans \mathbb{R}^n . L'unicité va être étudiée dans les chapitres suivants. Puisque l'énergie n'est pas une fonction strictement convexe, cela complique la preuve.

Proposition 9. *Le problème d'optimisation en extensif (4.4) est équivalent au problème de minimisation en intensif qui s'écrit de la manière suivante :*

$$\mathfrak{e}(\tau, s) = \inf_{\tau_i > 0, \varphi_i \geq 0, s_i \in \mathbb{R}} \left\{ \sum_{i=1}^I \varphi_i e(\tau_i, s_i) \right\}, \quad (4.5)$$

sous les contraintes intensives suivantes qui décrivent respectivement la conservation de la masse totale du fluide, celle de l'entropie et la non-miscibilité :

$$\sum_{i=1}^I \varphi_i = 1, \quad (4.6)$$

$$\sum_{i=1}^I \varphi_i \tau_i = \tau, \quad (4.7)$$

$$\sum_{i=1}^I \varphi_i s_i = s, \quad (4.8)$$

où l'on désigne par $\varphi_i = \frac{M_i}{M} \in [0, 1]$, $\tau_i = \frac{V_i}{M_i} > 0$ et $s_i = \frac{S_i}{M_i}$ respectivement la fraction massique, le volume spécifique et l'entropie spécifique de la phase i .

Démonstration. Comme E est une fonction PH1, le problème (4.4) sous les contraintes (4.1)-(4.2)-(4.3) s'écrit comme suit

$$\mathfrak{E}(M, V, S) = \inf_{I \geq 1, M_i \geq 0, V_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I M_i E\left(1, \frac{V_i}{M_i}, \frac{S_i}{M_i}\right) / \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V, \sum_{i=1}^I S_i = S \right\}. \quad (4.9)$$

En divisant par $M > 0$ le problème (4.9) et puisque E est extensive, on obtient

$$\frac{1}{M} \mathfrak{E}(M, V, S) = \inf_{I \geq 1, M_i \geq 0, V_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I \frac{M_i}{M} E\left(1, \frac{V_i}{M_i}, \frac{S_i}{M_i}\right) / \sum_{i=1}^I \frac{M_i}{M} = 1, \sum_{i=1}^I \frac{V_i}{M} = \frac{V}{M}, \sum_{i=1}^I \frac{S_i}{M} = \frac{S}{M}, \right\} \quad (4.10)$$

qui est équivalent à

$$\mathfrak{e}\left(1, \frac{V}{M}, \frac{S}{M}\right) = \inf_{I \geq 1, M_i \geq 0, V_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I \frac{M_i}{M} E\left(1, \frac{V_i}{M_i}, \frac{S_i}{M_i}\right) / \sum_{i=1}^I \frac{M_i}{M} = 1, \sum_{i=1}^I \frac{V_i}{M} = \frac{V}{M}, \sum_{i=1}^I \frac{S_i}{M} = \frac{S}{M} \right\}. \quad (4.11)$$

En définissant pour $i = 1, \dots, I$, les fractions de masse $\varphi_i = \frac{M_i}{M} \in [0, 1]$, les volumes spécifiques $\tau_i = \frac{V_i}{M_i}$ et les entropies spécifiques $s_i = \frac{S_i}{M_i}$ avec $\tau = \frac{V}{M}$ et $s = \frac{S}{M}$, on obtient

$$\mathfrak{e}(\tau, s) := \mathfrak{E}\left(1, \frac{V}{M}, \frac{S}{M}\right) = \inf_{\tau_i > 0, \varphi_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I \varphi_i e(\tau_i, s_i) / \sum_{i=1}^I \varphi_i = 1, \sum_{i=1}^I \varphi_i \tau_i = \tau, \sum_{i=1}^I \varphi_i s_i = s \right\}. \quad (4.12)$$

□

On rappelle que l'énergie d'étude dans ce chapitre e est une fonction non convexe. Afin de caractériser le problème de minimisation, on rappelle quelques résultats d'analyse convexe qui seront utiles pour faire le lien entre l'enveloppe convexe de e et l'étude des équilibres du problème (4.5). Ces résultats vont permettre de connaître le nombre possible de phases coexistant à l'équilibre thermodynamique.

4.2.1 Théorème de Carathéodory et ses applications

Dans la partie précédente, on a établi un problème de minimisation sous contraintes permettant la description de l'équilibre thermodynamique du système composé de I sous-systèmes. On rappelle que l'énergie mise en étude n'est pas une fonction convexe de ses arguments. Or, à l'équilibre thermodynamique l'énergie est une fonction convexe de ses arguments. D'où provient la nécessité d'introduire la notion d'enveloppe convexe afin de faire le lien avec l'étude du problème d'optimisation sous contraintes mis en étude. Le lecteur peut consulter les ouvrages [HU12, HUL12] afin d'avoir une vision plus complète sur les enveloppes convexes.

Maintenant, on passe à l'énoncé du théorème de Carathéodory dont on va se servir dans la présente étude.

Théorème 10. Théorème de Carathéodory : Soit $S \subset \mathbb{R}^n$ un ensemble. Alors tout point x appartenant à l'enveloppe convexe de S , notée $\text{conv}(S)$, peut être représenté comme une combinaison convexe de $(n + 1)$ points de S .

Par exemple, dans le plan ($n = 2$) : pour représenter un point comme une combinaison convexe on a besoin juste de 3 points.

Démonstration. Soit $x = \sum_{i=1}^k \alpha_i x_i$, une combinaison convexe d'éléments de S avec $k > n + 1$. Montrons qu'on peut construire une combinaison convexe avec moins de termes. On peut supposer que les α_i sont

tous positifs comme le fait qu'il y a des termes x_j associés au coefficient 0 ne change pas x . On a $k > n + 1$ ainsi les points $(1, x_i)^t$ sont linéairement dépendants, donc on peut trouver $\beta_1, \dots, \beta_k \neq 0$ tels que :

$\sum_{i=1}^k \beta_i x_i = 0$ et $\sum_{i=1}^k \beta_i = 0$. D'autre part, comme les β_i ne sont pas tous nuls alors il existe au moins $\beta_i > 0$. On définit ensuite, $\alpha'_j = \alpha_j - t^* \beta_j \quad \forall j \in [1, k]$ avec

$$t^* = \max\{t \geq 0; \alpha_j - t\beta_j \geq 0, \quad \forall j \in [1, k]\} = \min_{\beta_j > 0} \left\{ \frac{\alpha_j}{\beta_j} \right\}.$$

Notons que l'ensemble $\max\{t \geq 0; \alpha_i - t\beta_i \geq 0, \quad \forall i \in [1, k]\}$ est non vide. Les $\alpha'_i \geq 0 \forall i$, en effet si $\beta_i < 0$ alors α'_i est la somme de termes positifs. Sinon, alors α'_i sera positive par construction de t^* . D'autre part, on a $\sum_{i=1}^k \alpha'_i = \sum_{i=1}^k \alpha_i - t^* \sum_{i=1}^k \beta_i = 1$, de plus $\sum_{i=1}^k \alpha'_i x_i = x - t^* \sum_{i=1}^k \beta_i x_i = x$. Par construction de t^* , on a $\alpha'_i = 0$ pour une certaine valeur de i . Alors on arrive à écrire x comme une combinaison convexe de $(k - 1)$ éléments parmi les x_i . Si $k - 1 = n + 1$ la preuve est achevée. Sinon, on peut appliquer la même construction ci-dessus pour la combinaison convexe $x = \sum_{i=1}^{k-1} \alpha'_i x_i$. □

On souhaite appliquer le théorème de Carathéodory au cas où l'ensemble S est défini par l'épigraphe d'une fonction f donnée.

Definition 11. Épigraphes d'une fonction : Soit $f : S \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{\pm\infty\}$. On appelle épigraphe de f noté $epi f$ l'ensemble de \mathbb{R}^{n+1} défini par :

$$\{(x, \mu) \text{ tel que } x \in S, \mu \in \mathbb{R}, f(x) \leq \mu\}.$$

Si S est un espace vectoriel réel, on dit que $f : S \rightarrow \mathbb{R} \cup \{\pm\infty\}$ est convexe si son épigraphe est un convexe de l'espace vectoriel produit $S \times \mathbb{R}$.

Une interprétation du théorème 10 de Carathéodory dans le cas des fonctions est donnée par le corollaire suivant.

Corollaire 12. Soit $f : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ une fonction arbitraire. Alors, l'enveloppe convexe de f , noté $conv f$, est donné par

$$(conv f)(x) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{n+1} \lambda_i f(x_i) \text{ avec } \sum_{i=1}^{n+1} \lambda_i x_i = x \right\},$$

où l'inf est considéré en tenant compte de toutes les expressions de x en tant que combinaison convexe de $(n + 1)$ points.

Démonstration. Soit F l'enveloppe convexe de l'épigraphe de f . $F = epi(conv f)$.

D'une part, comme f est à valeurs dans $\mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ alors F est un ensemble convexe de \mathbb{R}^{n+1} . Ainsi les éléments de F peuvent être écrits sous la forme suivante (x, γ) , $x \in \mathbb{R}^n$, $\gamma \in \mathbb{R}$. D'autre part, d'après le théorème de Carathéodory on a

$$F = \left\{ (x, \alpha) = \sum_{i=1}^{n+2} \lambda_i (x_i, \gamma_i); \quad \lambda_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^{n+2} \lambda_i = 1, \quad (x_i, \gamma_i) \in F \right\}.$$

Ceci signifie, (x, γ) appartient à un simplexe S de dimension $n + 1$. Il existe alors un $\alpha \leq \gamma$ minimal tel que $(x, \alpha) \in S$. Le point (x, α) appartient alors à une face du simplexe S . Le point (x, α) n'est autre qu'une combinaison convexe d'au plus $n + 1$ points de $epi f$. Or, (x, α) appartient aussi à F , puisque $(x, \alpha) \in S \subset F$. Ceci permet de se limiter dans l'inf aux points (x, α) qui sont des combinaisons convexes d'au plus $n + 1$ points, ce qui termine la preuve. (voir les détails dans [Roc97]). □

Comme conséquence on peut déduire le résultat suivant :

Minimiser l'énergie e sous les contraintes (4.6)-(4.7)-(4.8) est équivalent à chercher l'enveloppe convexe de l'épigraphe de e en tout point (τ, s) .

Pour l'instant le terme I figurant dans le problème de minimisation sous contraintes (4.5) est une inconnue considérée aussi comme paramètre d'optimisation. Il indique aussi le nombre de phases qui peuvent être présentes à l'équilibre thermodynamique.

Proposition 13. *Considérons le problème de minimisation (4.5) sous les contraintes de conservation de masse, d'énergie et la non-miscibilité (4.6)-(4.7)-(4.8). Alors on a*

$$I \leq 3. \quad (4.13)$$

Démonstration. Le problème d'optimisation (4.5) sous les contraintes (4.6)-(4.7)-(4.8) n'est autre qu'un cas particulier du corollaire du Carathéodory avec $f = e$ une fonction définie sur \mathbb{R}^2 . Ainsi, pour représenter l'enveloppe convexe de e en un point (τ, s) dans \mathbb{R}^2 on a besoin d'au plus de 3 points dans \mathbb{R}^2 . \square

On travaille maintenant avec $I = 3$

$$\epsilon(\tau, s) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^3 \varphi_i e(\tau_i, s_i) \text{ tel que } \sum_{i=1}^3 \varphi_i \tau_i = \tau, \sum_{i=1}^3 \varphi_i s_i = s, \sum_{i=1}^3 \varphi_i = 1, \right\}.$$

Les contraintes intensives sur la conservation de masse, d'énergie et la non miscibilité (4.6)-(4.7)-(4.8) permettent de définir les fractions massiques φ_1, φ_2 et φ_3 ,

$$\varphi_1 : \mathbb{R}_+^8 \rightarrow [0, 1] \quad \varphi_2 : \mathbb{R}_+^8 \rightarrow [0, 1] \quad \varphi_3 : \mathbb{R}_+^8 \rightarrow [0, 1]$$

par :

$$\begin{aligned} \varphi_2(\tau, s, \tau_1, s_1, \tau_2, s_2, \tau_3, s_3) &= \frac{(\tau - \tau_1)(s_3 - s_1) - (s - s_1)(\tau_3 - \tau_1)}{(s_3 - s_1)(\tau_2 - \tau_1) - (\tau_3 - \tau_1)(s_2 - s_1)}, \\ \varphi_3(\tau, s, \tau_1, s_1, \tau_2, s_2, \tau_3, s_3) &= \frac{(\tau_2 - \tau_1)(s - s_1) - (s_2 - s_1)(\tau - \tau_1)}{(s_3 - s_1)(\tau_2 - \tau_1) - (\tau_3 - \tau_1)(s_2 - s_1)}, \\ \varphi_1(\tau, s, \tau_1, s_1, \tau_2, s_2, \tau_3, s_3) &= 1 - (\varphi_2 + \varphi_3)(\tau, s, \tau_1, s_1, \tau_2, s_2, \tau_3, s_3), \end{aligned} \quad (4.14)$$

sous l'hypothèse :

$$(s_3 - s_1)(\tau_2 - \tau_1) - (\tau_3 - \tau_1)(s_2 - s_1) \neq 0. \quad (4.15)$$

Travailler avec deux phases seulement revient à exiger l'absence de la troisième phase, c'est-à-dire poser $\varphi_3 = 0$.

Proposition 14. *La phase 3 est absente si et seulement si les fractions massiques de la phase $i = 1, 2$ respectivement sont exprimées comme suit :*

$$\begin{cases} \varphi_1 = \frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} = \frac{s - s_2}{s_1 - s_2}, \\ \varphi_2 = \frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{s - s_1}{s_2 - s_1}. \end{cases} \quad (4.16)$$

Démonstration. Ceci s'obtient en posant $\varphi_3 = 0$ dans les relations (4.14). \square

4.2.2 Lien entre le théorème de Carathéodory et la règle des phases

Le corollaire 12 du théorème de Carathéodory, appliqué au problème de minimisation (4.5) sous les contraintes intensives (4.6)-(4.7)-(4.8), avec une équation d'état à deux variables intensives, implique qu'au plus trois phases peuvent être présentes à l'équilibre thermodynamique.

Comme nous allons voir maintenant, ceci est en accord avec la règle des phases de Gibbs, élaborée par J. Willard Gibbs en 1875 dans son travail [Gib78]. Il s'agit d'un outil utilisé afin de déterminer le degré de liberté pour un système thermodynamique ainsi que le nombre de phases maximal qu'on peut avoir à l'équilibre. On verra dans les parties suivantes de ce chapitre comment on peut démontrer mathématiquement cette règle "physique". Pour pouvoir appliquer la règle de phase de Gibbs, il faut que le système thermodynamique qu'on étudie soit à l'équilibre thermique et mécanique.

On verra que pour un système formé d'une seule composante, le nombre de phases stables présentes à l'équilibre est suffisant pour déterminer l'état exact du système, ce qui n'est pas nécessairement vrai dans le cas d'un système multi-composantes. Avant de considérer les deux formes sous lesquelles la règle de phases sera exprimée, on va d'abord illustrer la différence entre une espèce et une composante en prenant l'exemple de l'eau. Si on traite l'eau comme une seule molécule H_2O avec absence de réactions chimiques alors on a une seule composante qui correspond à la même espèce : la molécule d'eau. Par contre, si on prend compte des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu, par exemple les transferts de protons alors on a la présence de trois espèces H_3O^+ , OH^- et H_2O .

Approche par espèces [KR08] Dans cette partie, on exprime la règle de phases en considérant les espèces présents dans le système thermodynamique. En thermodynamique, la règle de phase de Gibbs se traduit par la relation suivante :

$$F = s - r - P + 2$$

avec

- F est la variance ou degré de liberté qui est égale au nombre de facteurs d'équilibres que l'on peut faire varier arbitrairement sans changer le nombre ou la nature de phases.
- s désigne le nombre des espèces en présence.
- r représente le nombre d'équations chimiques indépendantes.
- k est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur.
- P est le nombre de phases présentes dans le système.

Approche par composantes Dans [Mor08, KR08], on trouve une autre approche de la règle de phases basée sur le nombre de composantes présentes dans le système. On va détailler cette approche pour donner à la fin l'expression de la règle de phases pour un système constitué d'une seule composante. On considère un système admettant C composantes et P phases à l'équilibre thermodynamique. On définit la variance ou le degré de liberté donnée par la règle de phases comme étant le nombre de variables intensives qui peut être modifié arbitrairement sans causer l'apparence ou disparition d'une phase. Si on veut exprimer la composition de chaque phase en termes des fractions molaires de chaque composante par exemple, on a besoin de connaître $(C - 1)$ variables intensives. Comme P phases sont présentes, on a besoin de connaître $P(C - 1)$ variables intensives pour décrire la composition du système. D'autre part, si l'on considère un système à une seule composante et admettant une seule phase, on sait qu'on a besoin de spécifier deux variables intensives (par exemple : la pression et la température) afin de connaître l'état du système. Par suite, le nombre total des variables dont on a besoin pour déterminer l'état du système est :

$$P(C + 1)$$

Afin de déterminer le degré de liberté correspondant à chaque système thermodynamique, on a besoin de connaître le nombre de contraintes issues de conditions d'équilibre. Cependant, si l'on considère un système isolé, conservant la masse et le volume, on sait que l'équilibre thermodynamique est décrit par l'équilibre mécanique, thermique et chimique. Autrement dit, il correspond à l'égalité des pressions, température et potentiel chimique de chaque phase. Donc, on obtient, pour les P phases, $(P - 1) + (P - 1) + C(P - 1)$ relations indépendantes parmi la pression, la température et le potentiel chimique de chaque phase. On note que l'égalité des potentiels chimiques est valable aussi pour chaque composante de chaque phase. Finalement, on a au total :

$$(C + 2)(P - 1)$$

contraintes indépendantes parmi les variables.

La règle de phases nous permet de définir maintenant le degré de liberté F qui est la différence entre le nombre de variables dont on a besoin pour décrire un système et le nombre des relations indépendantes parmi les variables :

$$F = P(C + 1) - (P - 1)(C + 2) = C - P + 2.$$

Cas d'un système à une seule composante Grâce à M. J. Willard Gibbs, le degré de liberté F (ou variance) est simplement décrit par la règle de phase :

$$F = 3 - P.$$

Ceci signifie simplement qu'une seule variable (normalement le volume) suffit pour déterminer l'état exact d'un système grâce à une équation d'état bien adéquate.

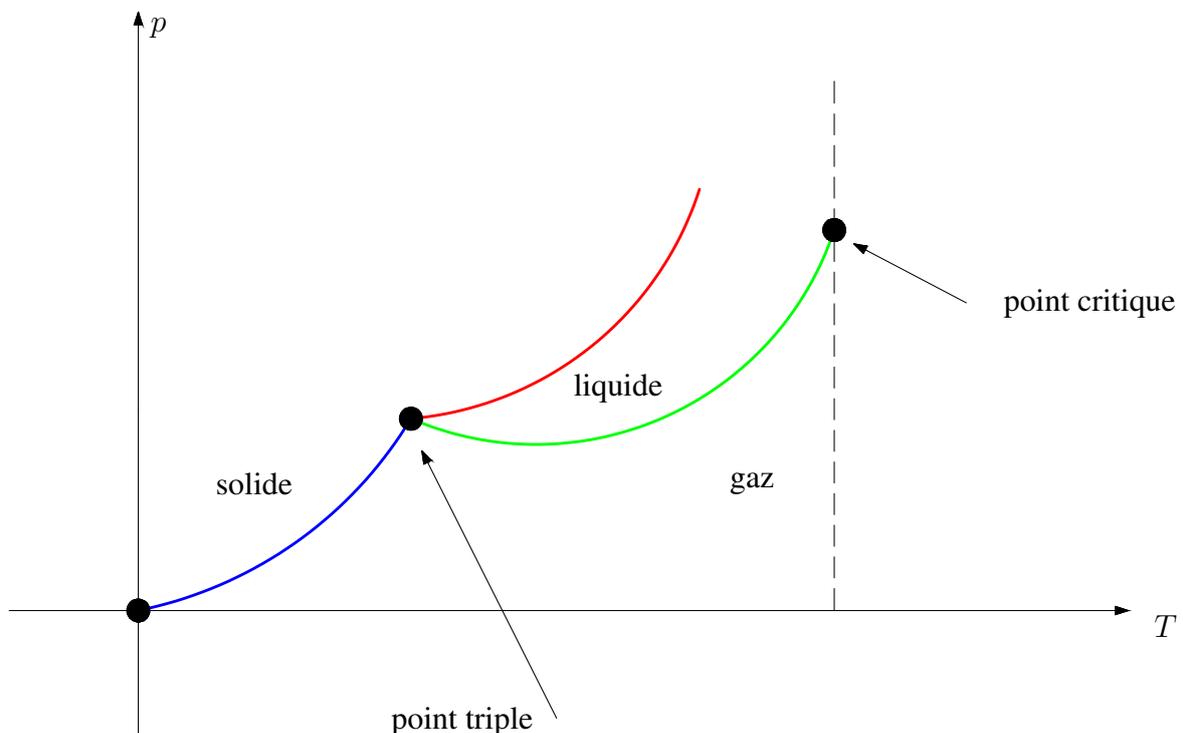


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase de l'eau dans le plan (p - T)

Lien avec le diagramme de phases Afin de simplifier l'interprétation des phénomènes complexes de transition, on adopte une lecture dans le plan température-pression. Cette lecture se fait par un outil graphique dit "diagramme de phase". Pour plus de détails voir [Cal85].

La figure 4.1 représente les transitions possibles entre les phases liquide, vapeur et solide. À noter que pour l'eau, il existe 12 phases différentes de son état solide. Dans le graphe 4.1, on représente par solide tout l'ensemble des phases solides de l'eau. Chaque point des courbes représente une température et une pression précises pour lesquelles on peut avoir coexistence de plusieurs phases à l'équilibre. Dans le cas d'un système à une seule composante, le diagramme de phase nous permet de déterminer le degré de liberté F . Considérons un point de la courbe verte représentant la coexistence de deux phases liquide-vapeur. Vu le graphe on peut connaître l'abscisse associée à ce point, c'est-à-dire la température correspondante, ce qui permet de déterminer exactement l'état. Dans notre cas on a une seule composante (l'eau), et deux phases. Ainsi le degré de liberté est $F = 3 - 2 = 1$, donc une seule variable est suffisante pour tout connaître ! Si maintenant on veut caractériser un état solide, vu le diagramme de phases on voit qu'on a besoin de connaître la température et la pression afin de le caractériser. Ceci est bien décrit par la règle de phases puisqu'on a une seule phase et une seule composante. Le degré de liberté est alors $F = 3 - 1 = 2$.

Le dernier cas correspond au point triple. On a la coexistence de trois phases. Vu que ce point est unique, d'après le graphe, on n'a pas besoin de connaître la pression ou la température car ces informations sont les coordonnées de ce point unique. Avec la même règle, on peut vérifier $F = 3 - 3 = 0$. On peut conclure qu'une petite modification de la température ou de la pression entraîne la disparition d'au moins une phase.

Interprétation de la règle de phases On a vu que la règle des phases pour les systèmes ne subissant pas des réactions chimiques et constitués d'une seule composante est donnée par : $F = 3 - P$. Comme le degré de liberté est simplement un nombre de variables intensives, on obtient une contrainte sur le nombre de phases qui est

$$P \leq 3.$$

Ainsi quelques soient les conditions, un système formé d'une seule composante ne peut pas subir la coexistence de plus de 3 phases en même temps. Il faut noter par exemple que le carbone C existe sous 4 phases : solide métallique, liquide, diamond et graphite. La détermination du degré de liberté nous indiquent qu'il n'existe pas de conditions sous laquelle on peut avoir la présence de ces 4 phases en même temps. Pour un système formé de deux composantes, vu cette règle, on ne peut pas avoir la présence de plus de deux phases à l'équilibre.

Classification des équilibres d'après la variance

- Équilibres invariants correspondant à $F = 0$. On peut ici citer le cas d'un système formé d'un seul constituant $C = 1$ et présenté sous trois phases $P = 3$. C'est le cas de la coexistence de trois phases liquide-solide-gaz pour un corps pur. Cela correspond exactement au point triple à température et pression fixées.
- Équilibres uni-variants $F = 1$. C'est le cas par exemple d'un seul constituant d'un corps pur $C = 1$ dans un système diphasique $P = 2$.
- Équilibres di-variants : $F = 2$. Ceci correspond par exemple à la vaporisation d'un mélange de deux liquides : 2 composantes $C = 2$ et deux phases (liquide et vapeur) $P = 2$.

4.3 Lien entre l'enveloppe convexe et la fonction biconjuguée

Dans cette partie, on va montrer comment on peut faire l'équivalence entre l'enveloppe convexe et une autre opération d'analyse convexe dite "fonction biconjuguée". Pour cela, on présente d'abord quelques rappels d'analyse convexe extraits du livre [HU12].

Definition 15. (Domaine de f) Soit $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ une fonction. On définit le domaine de f noté $\text{dom}(f)$ comme un sous ensemble de \mathbb{R}^n tel que :

$$\text{dom}(f) := \{x \in \mathbb{R}^n, f(x) < +\infty\}.$$

Si $\text{dom}(f) \neq \emptyset$ alors f est dite fonction propre.

Definition 16. (Le sous-différentiel) Soit $f : E \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ tel que $\text{dom}(f) \neq \emptyset$. Alors le sous-différentiel de f au point x est défini comme :

$$\partial f(x) = \{\varphi \in E; \forall y \in E, f(y) \geq f(x) + \langle \varphi, y - x \rangle\}.$$

Definition 17. (La transformée de Legendre Fenchel) Soit $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ une fonction. On définit la conjuguée f^* de f par :

$$f^* : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\} \quad (4.17)$$

$$s \mapsto \sup_{x \in \mathbb{R}^n} (\langle x, s \rangle - f(x)). \quad (4.18)$$

Exemple 18 (Exemple de la transformée de Legendre). Soit f la fonction définie par

$$f(x) := |x| + \frac{1}{2}x^2. \quad (4.19)$$

Afin de trouver l'expression de la transformée de Legendre f^* , on revient d'abord à sa définition :

$$f^*(s) = \sup_{x \in \mathbb{R}} (s \cdot x - |x| - \frac{1}{2}x^2).$$

Donc $f^*(s) = sx^* - |x^*| - \frac{1}{2}x^{*2}$ avec x^* qui réalise le sup de $s \cdot x - |x| - \frac{1}{2}x^2$ sur \mathbb{R} .

De plus x^* vérifie

$$x^* = s - 1 \text{ ou } x^* = s + 1.$$

Ainsi, si $s \leq -1$ on a $x^* \leq 0$ donc $f^*(s) = s(s+1) + (s+1) - \frac{1}{2}(s+1)^2 = \frac{1}{2}(s+1)^2$.

Si $s \geq 1$ on a $x^* \geq 0$ alors $f^*(s) = s(s-1) - (s-1) - \frac{1}{2}(s-1)^2 = \frac{1}{2}(s-1)^2$.

Finalement, si $-1 \leq s \leq 1$ on a $x^* = 0$ donc $f^*(s) = 0$.

Par suite, l'expression de f^* est donnée par

$$f^*(s) = \begin{cases} \frac{1}{2}(s+1)^2 & \text{si } s \leq -1, \\ 0 & \text{si } -1 \leq s \leq 1, \\ \frac{1}{2}(s-1)^2 & \text{si } s \geq 1. \end{cases} \quad (4.20)$$

Proposition 19. Pour une fonction f donnée, la conjuguée f^* est convexe.

Démonstration. $\forall t \in [0, 1]$, on a :

$$\begin{aligned} f^*(tx + (1-t)y) &= \sup_{x' \in \mathbb{R}^n} (\langle tx + (1-t)y, x' \rangle - f(x')) \\ &= \sup_{x' \in \mathbb{R}^n} (t \langle x, x' \rangle + (1-t) \langle y, x' \rangle - f(x')) \\ &= \sup_{x' \in \mathbb{R}^n} (t(\langle x, x' \rangle - f(x')) + (1-t)(\langle y, x' \rangle - f(x'))) \\ &\leq t \sup_{x' \in \mathbb{R}^n} (\langle x, x' \rangle - f(x')) + (1-t) \sup_{x' \in \mathbb{R}^n} (\langle y, x' \rangle - f(x')) \\ &= t f^*(x) + (1-t) f^*(y). \end{aligned}$$

□

Corollaire 20. (Inégalité de Fenchel-Young) Soit $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ tel que $\text{dom}(f) \neq \emptyset$, et soit $x, \varphi \in \mathbb{R}^n$ donc

$$f(x) + f^*(\varphi) \geq \langle \varphi, x \rangle .$$

De plus,

$$f(x) + f^*(\varphi) = \langle \varphi, x \rangle \text{ si et seulement si } \varphi \in \partial f(x).$$

Démonstration. D'une part, $\forall \varphi \in \text{dom}(f)$, $f^*(\varphi) = \sup_{x \in \text{dom}(f)} (\langle \varphi, x \rangle - f(x))$ alors

$$f^*(\varphi) \geq \langle \varphi, x \rangle - f(x) \quad \forall x \in \text{dom}(f).$$

D'autre part, soit $\varphi_0 \in \partial f(x)$, alors $\forall y$ on a

$$\begin{aligned} f(y) - \langle \varphi_0, y \rangle &\geq f(x) - \langle \varphi_0, x \rangle \\ &\Leftrightarrow \\ \langle \varphi_0, y \rangle - f(y) &\leq \langle \varphi_0, x \rangle - f(x) \\ &\Leftrightarrow \\ \sup_y (\langle \varphi_0, y \rangle - f(y)) &= \langle \varphi_0, x \rangle - f(x) \text{ (comme le sup est atteint en } y = x) \\ &\Leftrightarrow \\ f^*(\varphi_0) &= \langle \varphi_0, x \rangle - f(x). \end{aligned}$$

□

Definition 21. (La biconjuguée) Pour une fonction donnée $f : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}$, on définit la fonction biconjuguée de f notée f^{**} par :

$$f^{**} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \tag{4.21}$$

$$x \mapsto \sup_{y \in \mathbb{R}^n} (\langle x, y \rangle - f^*(y)). \tag{4.22}$$

Proposition 22. La biconjuguée f^{**} vérifie les propriétés suivantes :

1. $\forall x \in \mathbb{R}^n$,

$$f^{**}(x) \leq f(x). \tag{4.23}$$

2. L'opération $**$ préserve la monotonie, cela signifie que :

$$\text{si } f \leq g \text{ alors } f^{**} \leq g^{**}.$$

Démonstration. En utilisant la définition de f^* et l'inégalité de Fenchel-Young on déduit que :

$$f^{**}(x) \leq f(x) \quad \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Maintenant, supposons que f, g sont deux fonctions telles que $f(x) \leq g(x) \forall x \in \mathbb{R}^n$ alors

$$\begin{aligned} f^{**} &= \sup_{y \in \mathbb{R}^n} (\langle x, y \rangle - f^*(y)) \\ &= \sup_{y \in \mathbb{R}^n} \left(\inf_{z \in \mathbb{R}^n} \langle x - z, y \rangle + f(z) \right) \\ &\leq \sup_{y \in \mathbb{R}^n} \inf_{z \in \mathbb{R}^n} (\langle x - z, y \rangle + g(z)) \\ &= g^{**}(x). \end{aligned}$$

□

Definition 23. On dit qu'une fonction f définie sur \mathbb{R}^n est semi-continue inférieurement (*s.c.i.*) si, pour chaque $x \in \mathbb{R}^n$ on a

$$\liminf_{y \rightarrow x} f(y) \geq f(x).$$

Remarque 12. On note que la propriété de *s.c.i.* pour une fonction f sur \mathbb{R}^n est équivalente à la caractérisation géométrique suivante [HUL12] : L'épigraphe de f noté $\text{epi} f$ est un ensemble fermé de $\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}$.

Proposition 24. Si f est une fonction convexe et *s.c.i.* sur \mathbb{R}^n telle que $f(x) < +\infty$ alors

$$\forall x \in \mathbb{R}^n, f^{**}(x) = f(x).$$

Proposition 25. Soit $f : \mathbb{R}^2 \mapsto \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$. Alors, on a

$$f^{**} = \left(- (-f^{*,2})^{**,1} \right)^{*,2}, \quad (4.24)$$

où *,2 représente la conjuguée partielle de f par rapport à la seconde variable et **,1 représente la fonction biconjuguée partielle de f par rapport à la première variable.

Démonstration. La définition de la transformée de Legendre de f permet d'avoir

$$\begin{aligned} \forall (t_1, t_2) \in \mathbb{R}^2, f^*(t_1, t_2) &= \sup_{x=(x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2} \{ \langle t, x \rangle - f(x) \} \\ &= \sup_{x=(x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2} \{ t_1 x_1 + t_2 x_2 - f(x_1, x_2) \} \\ &= \sup_{x_1 \in \mathbb{R}} \{ t_1 x_1 + \sup_{x_2 \in \mathbb{R}} \{ t_2 x_2 - f(x_1, x_2) \} \} \\ &= \sup_{x_1 \in \mathbb{R}} \{ t_1 x_1 + f^{*,2}(x_1, t_2) \} \\ &= (-f^{*,2})^{*,1}(t_1, t_2). \end{aligned}$$

Ainsi,

$$f^* = (-f^{*,2})^{*,1}. \quad (4.25)$$

D'une manière similaire on obtient

$$f^* = (-f^{*,1})^{*,2}. \quad (4.26)$$

Par suite,

$$\begin{aligned} f^{**} &= (f^*)^* \\ &= \left(- (f^*)^{*,1} \right)^{*,2} \quad \text{par la relation (4.26)} \\ &= \left(- \left((-f^{*,2})^{*,1} \right)^{*,1} \right)^{*,2} \quad \text{par la relation (4.25)} \\ &= \left(- \left(-f^{*,2} \right)^{**,1} \right)^{*,2}. \end{aligned}$$

□

Comme conséquence de cette dernière proposition, on peut relier l'énergie interne de van der Waals e (3.50) à son énergie libre de Helmholtz f (3.41) comme suit :

$$e^{**} = \left(- (-f)^{**,T} \right)^{*,T}, \quad (4.27)$$

avec f vérifiant

$$f(\tau, T) = e(\tau, s^*) - T s^* = e^{*,s}(\tau, T) \text{ avec } T = \frac{\partial e}{\partial s}(\tau, s^*).$$

On passe dans la partie suivante à établir le lien entre l'enveloppe convexe et la fonction biconjuguée.

Proposition 26. Soit f une fonction s.c.i sur \mathbb{R}^n telle que $f(x) < +\infty \forall x \in \mathbb{R}^n$, alors

$$f^{**}(x) = \text{conv } f(x).$$

Démonstration. Il suffit de prouver que $f^{**} \geq v$ où v est une fonction convexe, telle que $v \leq f$. Soit $g = f^{**}$, en utilisant les propositions 19- 22 on a :

- g est une fonction convexe.
- $g \leq f$.

Comme le supremum d'une famille de fonctions convexes est aussi une fonction convexe alors on peut définir la plus grande fonction convexe, notée h , telle que $h \leq f$. Ainsi on obtient

$$g \leq h \leq f. \quad (4.28)$$

De plus, en utilisant la relation (4.28), et par la propriété de monotonie de la conjugaison, on déduit alors que $g^{**} \leq h^{**} \leq f^{**}$ puis que $h = g$. \square

Remarque 13. En général, si la fonction f n'est pas s.c.i, la fonction biconjuguée de f sur \mathbb{R}^n est l'enveloppe convexe fermée de f autrement dit

$$f^{**} = \underline{\text{conv}} f.$$

On se réfère à [HUL12] pour une preuve détaillée.

On peut maintenant identifier le problème de minimisation sous contraintes (4.5) avec la biconjuguée de e .

Proposition 27. Considérons le problème de minimisation (4.5) sous les contraintes (4.6)-(4.7)-(4.8) alors on a

$$e^{**}(\tau, s) = \mathfrak{e}(\tau, s), \forall (\tau, s) \text{ dans le domaine de définition de } \text{dom}(e).$$

La démonstration est une conséquence directe du corollaire du théorème de Carathéodory ?? et de la proposition 26.

4.3.1 Caractérisation du nombre de phases possible pour la loi d'état de van der Waals

Jusqu' alors on a considéré un système constitué de I sous-systèmes. En utilisant les résultats d'analyse convexe donnés ci-dessus, on s'amène à caractériser le nombre de sous-systèmes qui peuvent coexister à l'équilibre thermodynamique lorsque les sous-systèmes sont décrits par une loi de van der Waals.

Definition 28. Soit $P : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{N}$ avec $P(x)$ l'entier tel que

$$f^{**}(x) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{P(x)} \lambda_i f(x_i) \text{ avec } \sum_{i=1}^{P(x)} \lambda_i x_i = x \right\},$$

où l'inf est considéré en tenant compte de toutes les expressions de x en tant que combinaison convexe de $P(x)$ points.

Le théorème suivant indique la valeur maximale du I dans le problème de minimisation (4.5) sous les contraintes intensives pour la loi d'état de van der Waals.

Théorème 29. *Considérons le problème de minimisation (4.5) sous les contraintes intensives sur la conservation de masse, d'entropie et la non miscibilité (4.6)-(4.7)-(4.8). Considérons l'énergie e de van der Waals (3.50) qui vérifie l'inégalité (3.64). Alors, le problème de minimisation (4.5) est réduit au problème suivant*

$$e^{**}(\tau, s) = \mathfrak{e}(\tau, s) = \inf_{\tau_i \geq b, \varphi_i \geq 0} \{ \varphi_1 e(\tau_1, s_1) + \varphi_2 e(\tau_2, s_2) \}, \quad (4.29)$$

avec les contraintes

$$\begin{cases} \varphi_1 + \varphi_2 = 1, \\ \varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 = \tau, \\ \varphi_1 s_1 + \varphi_2 s_2 = s. \end{cases} \quad (4.30)$$

Démonstration. Soit $x = (\tau, s)$ un point dans le domaine de e . Soit $P(x)$ l'entier donné par la définition 28. Supposons par l'absurde que $P(x) = 3$, alors x appartient à un simplexe de dimension 2. D'une part, sur ce simplexe on a que e^{**} est une fonction affine, donc $\frac{\partial e^{**}}{\partial x_i}(x) = Cte$ pour $i = 1, 2$. D'autre part, sur le bord de ce simplexe on a $\frac{\partial e^{**}}{\partial s} = \frac{\partial e}{\partial s}$ comme le plan est bitangent, ceci rentre en contradiction avec la propriété (3.64). \square

Remarque 14. Dans le chapitre 6, on fera l'étude avec la représentation entropique où on va considérer l'entropie s de van der Waals comme fonction d'état non concave. Pour cela, il est important de noter qu'on adapte les résultats obtenus dans ce chapitre où le travail est fait avec une énergie non convexe. En effet, avec la représentation entropique on va se ramener à un problème de maximisation sous contraintes. Donc, la caractérisation de l'équilibre thermodynamique se fait par la construction de l'enveloppe concave de l'entropie s , notée *conc s*. Or, l'enveloppe concave de l'épigraphe d'une fonction donnée f est l'opposé de l'enveloppe convexe de la fonction opposée notée $-f$. Autrement dit,

$$\text{conc } f = -\text{conv}(-f).$$

Ceci permet alors l'adaptation dans le chapitre 6 de tous les résultats obtenus avec la représentation énergétique.

4.4 Problème d'optimisation isotherme

Dans cette partie, on établit le problème d'optimisation décrivant l'équilibre thermodynamique dans le cas isotherme. Autrement dit, on suppose que la température $T = \frac{\partial E}{\partial S}$ est constante. Ainsi, comme on a vu dans le chapitre précédent le fluide est décrit par son énergie libre F fonction de sa masse M et son volume V . On rappelle qu'on considère toujours que la masse totale est conservée et les sous-systèmes considérés sont immiscibles avec absence de vide. C'est à dire, on respecte les contraintes (4.1)-(4.2).

Hors l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre du système est la somme des énergies partielles :

$$\mathfrak{F}((M_i, V_i)_i) = \sum_{i=1}^I F(M_i, V_i).$$

Par le second principe de la thermodynamique, on sait qu'à l'équilibre thermodynamique, l'énergie correspond à l'énergie minimale du problème d'optimisation suivant :

$$\inf_{I \geq 1, M_i \geq 0, V_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I F(M_i, V_i); \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V \right\}. \quad (4.31)$$

Comme on a vu, le théorème de Carathéodory implique qu'on a $I \leq 2$ comme il s'agit d'un seul corps pur et on a seulement deux variables extensives M et V qui entrent en jeu dans la modélisation.

En divisant par $M > 0$, le problème de minimisation (4.31) est équivalent à

$$\inf_{M_1 \geq 0, V_1 \geq 0, M_2 \geq 0, V_2 \geq 0} \left\{ \frac{1}{M} F(M_1, V_1) + \frac{1}{M} F(M_2, V_2) \right\} \quad (4.32)$$

sous les contraintes

$$\sum_i \frac{M_i}{M} = 1, \quad \sum_i \frac{V_i}{M} = \frac{V}{M}.$$

Comme F est une fonction *PH1*, l'expression

$$\frac{1}{M} F(M_1, V_1) + \frac{1}{M} F(M_2, V_2)$$

est équivalente à

$$\frac{M_1}{M} F(1, \tau_1) + \frac{M_2}{M} F(1, \tau_2)$$

qui correspond à

$$\varphi_1 F(1, \tau_1) + \varphi_2 F(1, \tau_2),$$

avec $\varphi_i = \frac{M_i}{M} \in [0, 1]$ représentant la fraction massique et $\tau_i = \frac{V_i}{M_i} \geq 0$ le volume spécifique de la phase $i = 1, 2$. Ainsi, l'équivalence du problème d'optimisation (4.31) est donnée par le problème de minimisation en variables intensives suivant :

$$\inf_{\tau_1 > b, \tau_2 \geq 0, \varphi_1 \geq 0, \varphi_2 \geq 0} \{ \varphi_1 f(\tau_1) + \varphi_2 f(\tau_2) \}, \quad (4.33)$$

sous les contraintes suivantes :

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1, \quad (4.34)$$

$$\varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 = \tau. \quad (4.35)$$

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit l'équilibre thermodynamique d'un système composé de I sous-systèmes par un problème de minimisation sous contraintes. En utilisant quelques résultats d'analyse convexe on a caractérisé l'équilibre par la construction de l'enveloppe convexe de l'énergie non nécessairement convexe. Ensuite, on a montré grâce à un corollaire du théorème de Carathéodory que le nombre de phases à l'équilibre est au plus 3 puisqu'on décrit le système par deux variables intensives. Finalement, pour la loi de van der Waals, on a montré que seulement deux phases au plus peuvent coexister. Ceci est dû au fait que l'énergie de van der Waals est strictement convexe par rapport à l'entropie spécifique. Dans le chapitre suivant, on va étudier les minimiseurs du problème d'optimisation sous contraintes construit dans le cas isotherme.

Modélisation isotherme

Introduction

On va s'intéresser dans le présent chapitre à l'étude du problème de minimisation établi dans le chapitre précédent dans le cas isotherme. On considère alors le problème suivant

$$f(\tau) = \inf_{\tau_1 \geq 0, \tau_2 \geq 0, \varphi_1 \geq 0, \varphi_2 \geq 0} \{\varphi_1 f(\tau_1) + \varphi_2 f(\tau_2)\}, \quad (5.1)$$

sous les contraintes

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1, \quad (5.2)$$

et

$$\varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 = \tau, \quad (5.3)$$

avec $\varphi_i = \frac{M_i}{M} \in [0, 1]$ représentant la fraction massique et $\tau_i = \frac{V_i}{M_i} \geq 0$ le volume spécifique de la phase $i = 1, 2$. On rappelle que la contrainte (5.2) décrit la conservation de la masse alors que (5.3) représente la non-miscibilité ainsi que l'absence de vide. Tout au long de ce chapitre, on considère l'énergie libre de Helmholtz de la loi d'état réduite de van der Waals f dont toutes ses propriétés sont détaillées dans le chapitre 3. Dans la suite, on suppose que les phases ont des volumes spécifiques ordonnés comme suit

$$\frac{1}{3} < \tau_1 \leq \tau \leq \tau_2. \quad (5.4)$$

On note que le nombre $\frac{1}{3}$ figurant dans l'hypothèse (5.4), est la valeur b associée à la loi réduite isotherme de van der Waals. Dans un premier temps, on fait l'étude du problème de minimisation (5.1) sous les contraintes (5.2)-(5.3) ce qui va permettre de caractériser les états d'équilibre. Ensuite, on va présenter la technique pour créer un système dynamique capable de dissiper l'énergie du mélange et dont les équilibres correspondent à ceux du problème de minimisation (5.1). On présentera trois systèmes dynamiques isothermes pour lesquels on étudie la stabilité des équilibres par une technique de stabilité de Lyapunov. Finalement, on présentera des simulations numériques réalisées sous *Python* pour illustrer les propriétés des systèmes dynamiques.

5.1 Étude du problème d'optimisation et caractérisation des états d'équilibre

Avant de commencer l'étude du problème de minimisation sous contraintes on va d'abord exprimer les fractions massiques en fonction des autres variables.

Proposition 30. *Les fractions massiques φ_1 et φ_2 sont données par :*

$$\begin{aligned} \varphi_1 : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+ &\rightarrow [0, 1] & \varphi_2 : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+ &\rightarrow [0, 1] \\ (\tau, \tau_1, \tau_2) &\mapsto \frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2}, & (\tau, \tau_1, \tau_2) &\mapsto -\frac{\tau - \tau_1}{\tau_1 - \tau_2}. \end{aligned}$$

sous l'hypothèse H_1 suivante :

$$\frac{1}{3} < \tau_1 \leq \tau \leq \tau_2 \quad \text{et} \quad \tau_1 < \tau_2. \quad (5.5)$$

Démonstration. En partant des contraintes (5.2)-(5.3), et en remplaçant φ_2 par $1 - \varphi_1$ dans l'équation (5.3), on obtient

$$\varphi_1(\tau_1 - \tau_2) = \tau - \tau_2$$

ainsi sous l'hypothèse (5.5), on arrive à chercher la forme explicite de φ_1 et φ_2 comme données dans la proposition ci-dessus. Sous l'hypothèse (5.5), on vérifie que $\varphi_1, \varphi_2 \in [0, 1]$. \square

On cherche maintenant à caractériser les états qui réalisent l'infimum de l'énergie libre de Helmholtz. On veut alors à minimiser la fonction F définie par

$$F : [0, 1] \times [0, 1] \times \mathbb{R} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R} \quad (5.6)$$

$$(\varphi_1, \varphi_2, \tau_1, \tau_2) \mapsto \varphi_1 f(\tau_1) + \varphi_2 f(\tau_2) \quad (5.7)$$

sous les conditions (5.2)-(5.3). Cette fonction est bien une fonction C^1 et les conditions (5.2)-(5.3) sont affines. Il existe alors $\lambda_\varphi, \lambda_\tau \in \mathbb{R}$ des multiplicateurs de Lagrange tels que $\nabla L = 0$ où L est donné par

$$L(\lambda_\varphi, \lambda_\tau, x) = F(x) + \lambda_\varphi \psi_1(x) + \lambda_\tau \psi_2(x)$$

avec

$$\begin{cases} \psi_1(x) = \varphi_1 + \varphi_2 - 1, \\ \psi_2(x) = \varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 - \tau. \end{cases}$$

En utilisant les relations (3.37)-(3.38), on se ramène au système d'équations suivant :

$$f(\tau_1) + \lambda_\varphi + \lambda_\tau \tau_1 = 0, \quad (5.8)$$

$$f(\tau_2) + \lambda_\varphi + \lambda_\tau \tau_2 = 0, \quad (5.9)$$

$$-\varphi_1 p(\tau_1) + \varphi_1 \lambda_\tau = 0, \quad (5.10)$$

$$-\varphi_2 p(\tau_2) + \varphi_2 \lambda_\tau = 0. \quad (5.11)$$

Lemme 31. *Sous l'hypothèse (5.5), les états d'équilibre classiques sont :*

1. *Des états liquides ou gaz purs : $\varphi_2 = 0$ (respectivement $\varphi_1 = 0$), avec $\tau_1 = \tau$, $\tau_2 > \tau$ arbitraire (respectivement $\tau_2 = \tau$, $\tau_1 < \tau$ arbitraire).*
2. *Des états de coexistence : $\varphi_1 \varphi_2 \neq 0$, avec (τ_1, τ_2) satisfaisant $p(\tau_1) = p(\tau_2)$ et $\mu(\tau_1) = \mu(\tau_2)$.*

Démonstration. 1. Le cas $\varphi_2 = 0$ correspond à avoir $\varphi_1 = 1$. Par suite $\tau_1 = \tau$ d'après la contrainte de la non miscibilité (5.3), ce qui veut dire que seulement la présence d'une seule phase. Le cas $\varphi_1 = 0$ implique de la même manière la présence aussi d'une seule phase.

2. Si $\varphi_1\varphi_2 \neq 0$, alors d'après les relations (5.10)-(5.11) on en déduit que

$$\lambda_\tau = p(\tau_1) = p(\tau_2).$$

Ensuite, en utilisant la relation de Gibbs (3.37), et en injectant $\lambda_\tau = p(\tau_i)$, $i = 1, 2$, dans les relations (5.8)-(5.9) on en déduit :

$$\mu(\tau_1) = \mu(\tau_2).$$

□

D'après le point 1. du Lemme 31, l'équilibre atteint en phase pure correspond aux états stables (liquide ou vapeur purs), métastables mais également les états de la zone spinodale qui ne sont pas admissibles. Les états de coexistence sont caractérisés par le résultat suivant.

Proposition 32. *Si $\varphi_1\varphi_2 \neq 0$ et sous l'hypothèse (5.5), les propriétés suivantes sont équivalentes.*

i) *Il existe un unique couple (τ_1^*, τ_2^*) avec $\tau_1^* < \tau_2^*$ tel que les potentiels chimiques et les pressions des deux phases sont égaux.*

$$p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*), \tag{5.12}$$

$$\mu(\tau_1^*) = \mu(\tau_2^*). \tag{5.13}$$

ii) *On récupère la règle des aires égales de Maxwell sur la pression :*

$$\int_0^1 p(\tau_2 + t(\tau_1 - \tau_2)) dt = p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*). \tag{5.14}$$

iii) *La différence entre les énergies libres de Helmholtz est :*

$$f(\tau_2^*) - f(\tau_1^*) = -p(\tau_1^*)(\tau_2^* - \tau_1^*) = -p(\tau_2^*)(\tau_2^* - \tau_1^*). \tag{5.15}$$

Démonstration. Les identités (5.14)-(5.15) sont équivalentes du fait que $f'(\tau) = -p(\tau)$ par la relation (3.38). Il reste à montrer l'équivalence entre les identités (5.12)-(5.13) et (5.15). Supposons qu'on a les identités (5.12)-(5.13). En utilisant la relation de Gibbs (3.37), on obtient

$$\begin{aligned} f(\tau_2^*) - f(\tau_1^*) &= \mu(\tau_2^*) - \mu(\tau_1^*) - p(\tau_2^*)\tau_2^* + p(\tau_1^*)\tau_1^* \\ &= -p(\tau_1^*)(\tau_2^* - \tau_1^*) \\ &= -p(\tau_2^*)(\tau_2^* - \tau_1^*). \end{aligned}$$

□

Dans la figure 5.1, on présente la pression et le potentiel chimique isothermes de van der Waals à une température $T = 0.9$ avec les valeurs de τ_1^* et τ_2^* correspondantes et vérifiant les propriétés de la proposition 32.

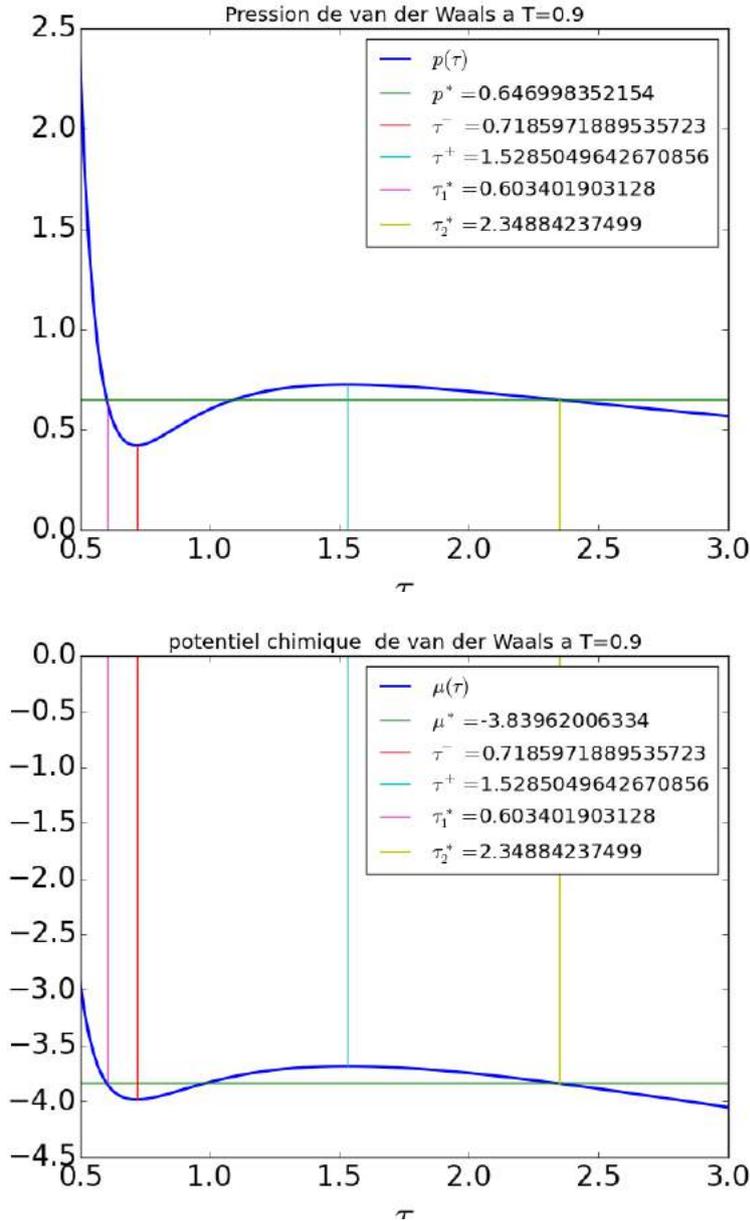


FIGURE 5.1 – Représentation de la loi de van der Waals réduite dans le plan (τ, p) et (τ, μ) pour une température $T = 0.9$.

5.2 Construction des systèmes dynamiques

Dans la partie précédente, on a vu comment l'étude du problème de minimisation sous les contraintes de conservation de masse et de non miscibilité nous permet de retrouver les états d'équilibre classiques qu'ils appartiennent à une phase pure (états stables ou métastables) ou à la zone spinodale (états instables). Pour l'instant, on ne sait pas par cette représentation statique, comment on peut représenter le caractère métastable. De plus, on ne veut pas les états instables de la zone spinodale. Le but de cette section est d'introduire la dépendance en temps afin d'avoir une caractérisation dynamique des états d'équilibre. Le système est maintenant décrit par le volume spécifique total τ et un vecteur $r \in \mathbb{R}^2$ de variables de notre choix. Le volume spécifique total τ est constant en temps alors que le vecteur r est une fonction du temps. On crée un système dynamique de la forme

$$\dot{r}(t) = Q(r(t)) \quad (5.16)$$

ayant comme propriétés

1. l'énergie libre de Helmholtz définie par

$$F(r; \tau) = \varphi_1(r; \tau)f(r) + \varphi_2(r; \tau)f(r), \quad (5.17)$$

est dissipée en temps, c'est-à-dire que $\dot{F}(r(t)) \leq 0, \forall t \geq 0$;

2. ses équilibres, définis par $Q(r) = 0$, coïncident avec les équilibres du problème de minimisation (5.1) sous les contraintes (5.2)-(5.3) décrits par le lemme 31, à savoir les états de phase pure stables et métastables et l'état de coexistence.

Dans les parties suivantes, on va détailler la construction pour des systèmes dynamiques suivant trois choix de vecteur r . Pour chaque système dynamique, on va étudier les équilibres et leurs bassins d'attraction grâce à une technique de stabilité de Lyapunov. Pour cela, on cherche pour chaque équilibre une fonction de Lyapunov ce qui permet de caractériser le bassin d'attraction associé. On rappelle la définition suivante.

Definition 33. Une fonction de Lyapunov G pour un équilibre X^* vérifie les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} G(X^*) = 0, \\ \nabla_X G(X^*(t)) = 0, \\ G(X) \geq 0, \text{ pour tout } X \text{ dans un voisinage de } X^*, \\ \dot{G}(X^*(t)) \leq 0, \\ X^* \text{ est le seul zéro de } G \text{ au moins dans un voisinage de } X^*. \end{cases} \quad (5.18)$$

Remarque 15. La dernière condition ci-dessus est toujours vérifiée dans les applications thermodynamiques.

Pour finir, on va aussi réaliser des simulations numériques pour chaque système dynamique pour illustrer les équilibres et leurs bassins d'attraction. Ces résultats sont obtenus en utilisant une routine de Python.

5.2.1 Système dynamique en τ_1 et τ_2

Dans cette partie, on cherche à construire un système dynamique qui obéit à la procédure ci-dessus où on prend $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. L'énergie F est définie alors par

$$F(\tau_1, \tau_2; \tau) = \varphi(\tau_1, \tau_2; \tau)f(\tau_1) + (1 - \varphi(\tau_1, \tau_2; \tau))f(\tau_2), \quad (5.19)$$

avec $\varphi := \varphi_1$.

Lemme 34. Sous l'hypothèse (5.5), l'énergie F varie en fonction du temps t de la manière suivante

$$\dot{F}(r(t)) = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} (\varphi_1(r)f(\tau_2|\tau_1)\dot{\tau}_1 - \varphi_2(r)f(\tau_1|\tau_2)\dot{\tau}_2), \quad (5.20)$$

où $f(a|b)$ est l'énergie relative en a par rapport à b définie par

$$\begin{aligned} f(a|b) &= f(a) - f(b) - f'(b)(a - b) \\ &= f(a) - f(b) + (a - b)p(b). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Démonstration. En effet, pour tout $t \geq 0$, on a

$$\dot{F}(r) = \nabla_r F(r) \cdot \dot{r}(t).$$

Afin de chercher le vecteur $\nabla_r F(r)$ on a besoin d'abord de calculer $\nabla_r \varphi_i$ $i = 1, 2$.

On a :

$$\begin{aligned}\nabla_r \varphi_1(r) &= \begin{pmatrix} \frac{\tau_2 - \tau}{(\tau_1 - \tau_2)^2} \\ \frac{\tau - \tau_1}{(\tau_1 - \tau_2)^2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \begin{pmatrix} -\varphi_1(r) \\ -\varphi_2(r) \end{pmatrix} \\ &= -\nabla_r \varphi_2(r).\end{aligned}\tag{5.22}$$

D'après la définition (5.17) de F , et l'expression de $\nabla_r \varphi_i(r)$ $i = 1, 2$ données par (5.22), on trouve :

$$\nabla_r F(r) = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \begin{pmatrix} \varphi_1(r) \left(f(\tau_2) - f(\tau_1) + (\tau_1 - \tau_2) f'(\tau_1) \right) \\ \varphi_2(r) \left(f(\tau_2) - f(\tau_1) + (\tau_1 - \tau_2) f'(\tau_2) \right) \end{pmatrix}.\tag{5.23}$$

En utilisant ensuite la définition de l'énergie relative de τ_2 par rapport à τ_1 et celle de l'énergie relative de τ_1 par rapport à τ_2 données par (5.21) ainsi que les propriétés de f et de sa dérivée (3.38) on trouve

$$\nabla_r F(r) = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \begin{pmatrix} \varphi_1(r) f(\tau_2|\tau_1) \\ -\varphi_2(r) f(\tau_1|\tau_2) \end{pmatrix}.\tag{5.24}$$

□

Considérons maintenant le premier système dynamique en $(\tau_1, \tau_2; \tau)$ suivant

$$\begin{cases} \dot{\tau}_1 = -(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2) f(\tau_2|\tau_1), \\ \dot{\tau}_2 = (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2) f(\tau_1|\tau_2). \end{cases}\tag{5.25}$$

Proposition 35. *Sous l'hypothèse (5.5), l'énergie F définie par (5.19) associée au système dynamique (5.25) est dissipée en temps.*

Démonstration. Considérons le système (5.25) et les fractions massiques définies par la proposition 30. Sous l'hypothèse (5.5), on a

$$\begin{aligned}\dot{F}(r(t)) &= \nabla_r F(r(t)) \cdot \dot{r}(t) \\ &= \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \begin{pmatrix} \varphi_1(r) f(\tau_2|\tau_1) \\ -\varphi_2(r) f(\tau_1|\tau_2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{\tau}_1 \\ \dot{\tau}_2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} (\varphi_1(r) f(\tau_2|\tau_1) \dot{\tau}_1 - \varphi_2(r) f(\tau_1|\tau_2) \dot{\tau}_2) \\ &= -\varphi_1(r) (f(\tau_2|\tau_1))^2 (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2) - \varphi_2(r) (f(\tau_1|\tau_2))^2 (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2) \\ &= -\frac{(\tau - \tau_2)^2 (\tau - \tau_1)}{\tau_1 - \tau_2} (f(\tau_2|\tau_1))^2 + \frac{(\tau - \tau_1)^2 (\tau - \tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} (f(\tau_1|\tau_2))^2 \\ &= \frac{(\tau - \tau_2)(\tau - \tau_1)}{(\tau_1 - \tau_2)^2} \left(-(\tau - \tau_2) (f(\tau_2|\tau_1))^2 + (\tau - \tau_1) (f(\tau_1|\tau_2))^2 \right).\end{aligned}$$

L'hypothèse (5.5) assure que $\tau - \tau_2 \leq 0$ et $\tau - \tau_1 \geq 0$, ce qui permet de conclure. □

Proposition 36. *Le système dynamique (5.25) vérifie les propriétés suivantes :*

1. *Si l'hypothèse (5.5) est satisfaite à $t = 0$, alors elle reste satisfaite en temps i.e. $\tau_1 < \tau_2$ est préservé pour tout $t \geq 0$.*

2. Si $\varphi_1(r(0)) = 0$ (respectivement $\varphi_1(r(0)) = 1$) alors $\varphi_1(r(t)) = 0$ (respectivement $\varphi_1(r(t)) = 1$), $\forall t > 0$.

Démonstration. 1. On s'intéresse à calculer $\dot{\tau}_1 - \dot{\tau}_2$ afin de démontrer que l'hypothèse (5.5) reste préservée en temps. On a

$$\begin{aligned}\dot{\tau}_1 - \dot{\tau}_2 &= -(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_2|\tau_1) - (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_1|\tau_2) \\ &= (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)(\tau_1 - \tau_2)(p(\tau_1) - p(\tau_2)),\end{aligned}$$

par définition de l'énergie relative (5.21). Considérons le problème de Cauchy suivant

$$(E) := \begin{cases} \dot{\tau}_1 - \dot{\tau}_2 = (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)(\tau_1 - \tau_2)(p(\tau_1) - p(\tau_2)), \\ (\tau_1(0), \tau_2(0)) = (\tau_{10}, \tau_{20}). \end{cases} \quad (5.26)$$

Supposons que $(\tau_1 - \tau_2)$ satisfait l'hypothèse (5.5) à l'instant $t = 0$. Le théorème de Cauchy Lipschitz assure l'existence et l'unicité d'une solution maximale associée au problème (E) donné par (5.26). Supposons qu'il existe $t_1 > 0$ tel que $(\tau_1(t_1) - \tau_2(t_1)) = 0$ alors on obtient une contradiction avec l'unicité de la solution maximale comme $\tau_{10} - \tau_{20} \neq 0$. Par suite, l'hypothèse (5.5) est préservée en temps et le signe de $(\tau_1 - \tau_2)$ l'est aussi.

2. D'autre part, pour la fraction massique φ_1 on a :

$$\begin{aligned}\dot{\varphi}_1(r(t)) &= \nabla_r \varphi_1(r) \cdot \dot{r}(t) \\ &= \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} (-\varphi_1(r)\dot{\tau}_1 - \varphi_2(r)\dot{\tau}_2) \\ &= \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} (\varphi_1(r)(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_2|\tau_1) - \varphi_2(r)(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_1|\tau_2)) \\ &= \frac{(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} (\varphi_1(r)f(\tau_2|\tau_1) - \varphi_2(r)f(\tau_1|\tau_2)) \\ &= \varphi_1(r)(\tau - \tau_1) \left(\varphi_1(r)(\tau_2(p(\tau_1) - p(\tau_2)) + \mu(\tau_2) - \mu(\tau_1)) \right. \\ &\quad \left. + \varphi_2(r)(\tau_1(p(\tau_1) - p(\tau_2)) + \mu(\tau_2) - \mu(\tau_1)) \right) \\ &= \varphi_1(r)(\tau - \tau_1)(\mu(\tau_2) - \mu(\tau_1) + (\tau_2\varphi_1(r) + \tau_1\varphi_2(r))(p(\tau_1) - p(\tau_2))).\end{aligned}$$

Si $\varphi_1(r(0)) = 0$ (resp. $\varphi_1(r(0)) = 1$) alors $\dot{\varphi}_1(r(t)) = 0$, $\forall t$, donc $\varphi_1(r(t)) = 0$ (resp. $\varphi_1(r(t)) = 1$) pour tout t . \square

On rappelle que le volume spécifique du fluide est fixé au sens où $\dot{\tau}(t) = 0$, c'est-à-dire $\tau(t) = \tau(0) = \tau$, ce qui nous permet de l'utiliser comme un paramètre dans la caractérisation et la localisation des équilibres. Maintenant on passe à l'étude des équilibres du système dynamique (5.25) et à leurs bassins d'attraction. Suivant les expressions des trajectoires du système dynamique (5.25), on remarque que les équilibres du système sont les états purs tels que $\tau = \tau_1$, $\tau = \tau_2$, et ceux de coexistence vérifiant $p(\tau_1) = p(\tau_2)$ et $\mu(\tau_1) = \mu(\tau_2)$.

Théorème 37. *Supposons que la donnée initiale $(\tau_1(0), \tau_2(0))$ du système (5.25) satisfait l'hypothèse (5.5). Soit τ_-, τ_+ les extrema-locaux de la pression de van der Waals. L'équilibre est alors donné par :*

1. *Zone spinodale : si $\tau_- < \tau < \tau_+$, l'unique équilibre est (τ_1^*, τ_2^*) caractérisé par la proposition 32, avec les φ_i données par la proposition 30. Le bassin d'attraction est $(\frac{1}{3}, \tau) \times (\tau, +\infty)$, voir figure 5.2.*

2. Les états purs liquides : si $\tau < \tau_1^*$ (respectivement les états purs gazeux : $\tau > \tau_2^*$), l'ensemble des points d'équilibre est $\{\tau\} \times (\tau, +\infty)$, avec $\varphi_1 = 1$ ou $\varphi_1 = 0$ (respectivement $(\frac{1}{3}, \tau) \times \{\tau\}$ avec $\varphi_2 = 1$ ou $\varphi_2 = 0$). Le bassin d'attraction est alors : $(\frac{1}{3}, \tau) \times (\tau, +\infty)$, voir figure 5.3.
3. Les états métastables : $\tau_1^* \leq \tau \leq \tau_+$ (respectivement $\tau_+ \leq \tau \leq \tau_2^*$). Dans ce cas il existe deux bassins d'attraction :
- a). La perturbation se passe à l'intérieur de la phase : si $\tau_2(0) \leq \tau_-$ (respectivement $\tau_1(0) \geq \tau_+$), l'ensemble des points d'équilibre est alors $\{\tau\} \times (\tau, \tau_-)$, avec $\varphi_1 = 1$ ou $\varphi_1 = 0$ (respectivement $(\tau_+, \tau) \times \{\tau\}$ avec $\varphi_2 = 1$ ou $\varphi_2 = 0$). Le bassin d'attraction est donc : $(\frac{1}{3}, \tau) \times (\tau, \tau_-)$ (respectivement $(\tau_+, \tau) \times (\tau, +\infty)$), voir figure 5.4.
- b). La perturbation se passe en dehors de la phase : $\tau_- \leq \tau_2(0) \leq \tau_2^*$ (respectivement $\tau_+ \geq \tau_1(0) \geq \tau_1^*$). Il existe un unique point d'équilibre (τ_1^*, τ_2^*) , caractérisé par la proposition 32, avec les φ_i données par la proposition 30. Le bassin d'attraction est alors $(\frac{1}{3}, \tau) \times (\tau_-, +\infty)$ (respectivement $(\frac{1}{3}, \tau_+) \times (\tau, +\infty)$), voir figure 5.4.

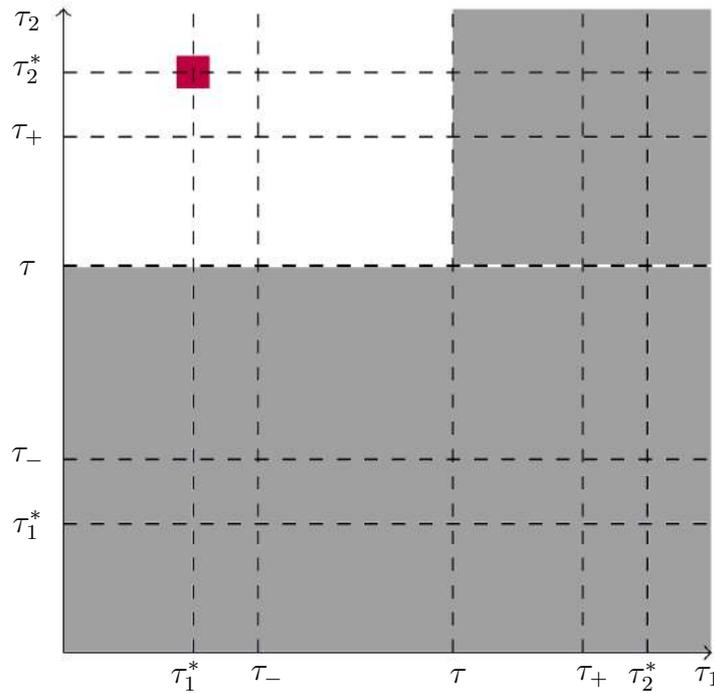


FIGURE 5.2 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Cas de la zone spinodale avec $\tau_- \leq \tau \leq \tau_+$. Le bassin d'attraction est le rectangle $(\frac{1}{3}, \tau(0)) \times (\tau(0), +\infty)$ en blanc. Le point en rouge est le seul point d'attraction et correspond à l'état de coexistence (τ_1^*, τ_2^*) . Le domaine gris représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5).

Démonstration. Pour chaque équilibre on détermine une fonction de Lyapunov. Le bassin d'attraction est alors le domaine où la fonction G est une fonction de Lyapunov.

1. Zone spinodale : Définissons une fonction G qui satisfait les propriétés de la définition 33 pour un équilibre $X^* = (\tau, \tau_1^*, \tau_2^*)$. Posons

$$G(\tau_1, \tau_2; \tau) = \varphi_1(r)f(\tau_1) + \varphi_2(r)f(\tau_2) - \mu^*(\varphi_1(r) + \varphi_2(r)) + p^*(\varphi_1(r)\tau_1 + \varphi_2(r)\tau_2), \quad (5.27)$$

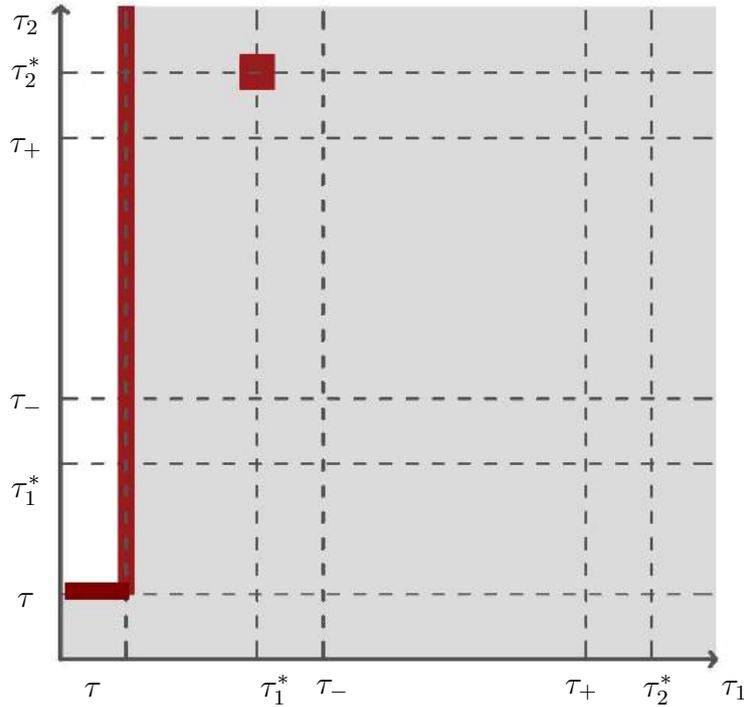


FIGURE 5.3 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Cas des états liquides purs avec $1/3 \leq \tau \leq \tau_1^*$. Le bassin d'attraction est le rectangle $(1/3, \tau(0)) \times (\tau(0), +\infty)$ en blanc. La droite rouge représente tous les points d'attraction $\tau_1 = \tau$. Le point rouge correspondant au point (τ_1^*, τ_2^*) n'est pas atteignable puisqu'il appartient au domaine gris représentant tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5).

avec $\mu^* := \mu(\tau_1^*) = \mu(\tau_2^*)$ et $p^* := p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*)$, où τ_1^* et τ_2^* sont définis par la proposition 32. On vérifie alors que :

$$\begin{aligned} G(\tau_1^*, \tau_2^*; \tau) &= \varphi_1 f(\tau_1^*) + \varphi_2 f(\tau_2^*) - \mu^*(\varphi_1 + \varphi_2) + p^*(\varphi_1 \tau_1^* + \varphi_2 \tau_2^*) \\ &= \varphi_1 (f(\tau_1^*) - \mu(\tau_1^*) + \tau_1^* p(\tau_1^*)) + \varphi_2 (f(\tau_2^*) - \mu(\tau_2^*) + \tau_2^* p(\tau_2^*)) \\ &= 0. \end{aligned}$$

La dernière identité s'obtient grâce à la relation de Gibbs en forme intensive (3.37). D'autre part, $\nabla_r G(\tau_1^*, \tau_2^*) = \nabla_r F(\tau_1^*, \tau_2^*)$. Or d'après la relation (5.23)

$$\begin{aligned} \nabla_r F(\tau_1^*, \tau_2^*) &= \frac{1}{\tau_1^* - \tau_2^*} \begin{pmatrix} \varphi_1^* f(\tau_2^* | \tau_1^*) \\ -\varphi_2^* f(\tau_1^* | \tau_2^*) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

En effet, on a $f(\tau_2^* | \tau_1^*) = f(\tau_1^* | \tau_2^*) = 0$, car τ_1^* et τ_2^* vérifient

$$p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*) \text{ et } \mu(\tau_1^*) = \mu(\tau_2^*).$$

De plus, $\dot{G}(r(t)) = \dot{F}(r(t)) \leq 0$, par définition de ce choix du système dynamique qui dissipe l'énergie F d'après la proposition 35.

Finalement, il reste à prouver que $G(r; \tau) \geq 0$.

En effet, en utilisant la relation de Gibbs intensive et le fait que $\mu^* = \mu(\tau_1^*) = \mu(\tau_2^*)$ et $p^* = p(\tau_1^*) =$

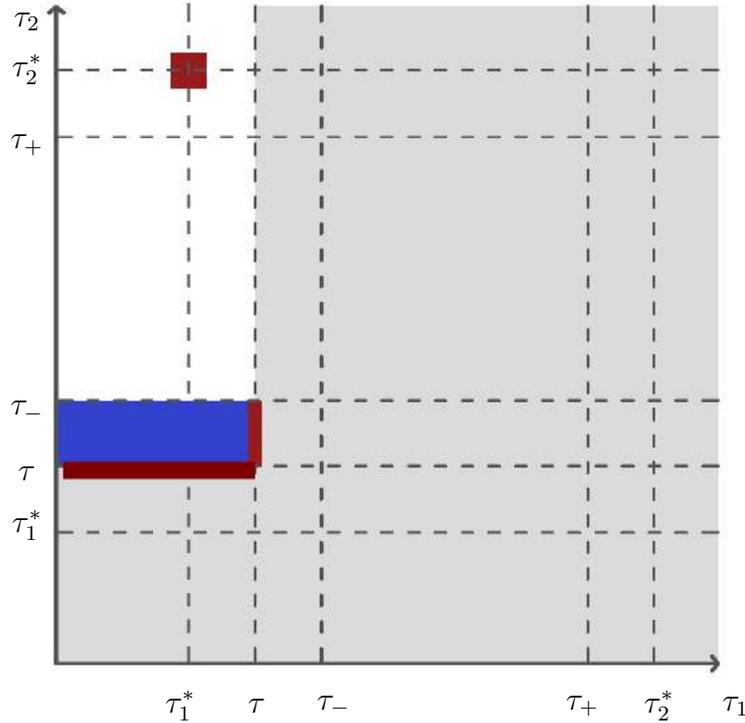


FIGURE 5.4 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Cas des états liquides métastables avec $\tau_1^* \leq \tau \leq \tau_-$. Les bassins d'attraction sont celui en blanc et l'autre en bleu. La droite en rouge ainsi que le point rouge correspondant au (τ_1^*, τ_2^*) représentent tous les points d'attraction. Pour chaque donnée initiale dans le domaine bleu, le point d'attraction est un état métastable liquide tel que $\tau_1 = \tau$. Pour chaque point du domaine blanc, le point d'attraction est l'état du mélange (τ_1^*, τ_2^*) . Le domaine gris représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5).

$p(\tau_2^*)$, on obtient

$$\begin{aligned}
 G(r; \tau) &= \varphi_1(r)(f(\tau_1) - \mu^* + \tau_1 p^*) + \varphi_2(r)(f(\tau_2) - \mu^* + \tau_2 p^*) \\
 &= \varphi_1(r)(\mu(\tau_1) - \tau_1 p(\tau_1) - \mu(\tau_1^*) + \tau_1 p(\tau_1^*)) + \varphi_2(r)(\mu(\tau_2) - \tau_2 p(\tau_2) - \mu(\tau_2^*) + \tau_2 p(\tau_2^*)) \\
 &= \varphi_1(r) \left((\mu(\tau_1) - \mu(\tau_1^*)) + \tau_1 (p(\tau_1^*) - p(\tau_1)) \right) + \varphi_2(r) \left((\mu(\tau_2) - \mu(\tau_2^*)) + \tau_2 (p(\tau_2^*) - p(\tau_2)) \right) \\
 &\geq 0,
 \end{aligned}$$

comme f est convexe en τ_i^* et $f'(\tau_i) = -p(\tau_i)$, pour $i = 1, 2$, on obtient alors

$$f(\tau_i) - f(\tau_i^*) \geq -p(\tau_i^*)(\tau_i - \tau_i^*)$$

qui est équivalente par la relation de Gibbs intensive (3.37) à l'inégalité suivante

$$\mu(\tau_i) - \mu(\tau_i^*) \geq -\tau_i(p(\tau_i^*) - p(\tau_i)).$$

Par suite, on obtient la positivité de la fonction G au voisinage de cet équilibre : $G \geq 0$. Par suite, G est une fonction de Lyapunov sur le domaine admissible défini par l'hypothèse (5.5) qui contient l'unique équilibre r^* voir figure 5.2.

2. États liquides purs : on considère $\tau < \tau_1^*$. On définit le vecteur d'états d'équilibre correspondant à un état de liquide pur $\tau_1 = \tau$ ou $\tau_2 = \tau$ avec $\tau < \tau_1^*$.

$$\bar{r} = (\tau, \tau_2), \forall \tau_2 \geq \tau \text{ ou } \bar{r} = (\tau_1, \tau), \forall \tau_1 \leq \tau$$

On introduit maintenant la nouvelle fonction

$$\mathfrak{G}(r) = \varphi_1 f(\tau_1) + \varphi_2 f(\tau_2) - \bar{\mu}(\varphi_1 + \varphi_2) + \bar{p}(\varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2) \text{ avec } \bar{\mu} = \mu(\tau), \bar{p} = p(\tau). \quad (5.28)$$

Montrons que la fonction \mathfrak{G} donnée par l'expression (5.28) est une fonction de Lyapunov pour les deux équilibres possibles (τ, τ_2) et (τ_1, τ) .

Pour l'équilibre $\bar{r} = (\tau, \tau_2) \forall \tau_2 \geq \tau$, on définit la fonction G_1 comme la restriction de la fonction \mathfrak{G} sur l'ensemble $\{(\tau_1, \tau_2) \text{ satisfaisant l'hypothèse (5.5); } \tau_1 = \tau\}$.

$$G_1(r) = f(\tau_1) - \bar{\mu} + \bar{p}\tau_1. \quad (5.29)$$

Par la relation de Gibbs, on a bien $G_1(\bar{r}) = 0$ pour tout vecteur d'équilibre \bar{r} . De même, on a :

$$\nabla_r G_1(r) = \begin{pmatrix} f'(\tau_1) + \bar{p} \\ 0 \end{pmatrix}.$$

D'où

$$\nabla_r G_1(\bar{r}) = \begin{pmatrix} f'(\tau_1) + p(\tau) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Ainsi, $\nabla_r G_1(\bar{r}) = 0$. On regarde maintenant sur quel domaine on a $\dot{G}_1(r(t)) \leq 0$ au voisinage de l'équilibre. Pour cela, il faut alors déterminer $\frac{d}{dt} G_1(r(t))$. En effet,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_1(r(t)) &= \nabla_r G_1(r(t)) \cdot \dot{r}(t) \\ &= (-p(\tau_1) + p(\tau) \quad 0) \cdot \begin{pmatrix} \dot{\tau}_1 \\ \dot{\tau}_2 \end{pmatrix} \\ &= -(p(\tau) - p(\tau_1))(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2) f(\tau_2 | \tau_1). \end{aligned}$$

Comme $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ et p est strictement décroissante sur $]1/3, \tau_1^*]$, on a $(p(\tau) - p(\tau_1)) \leq 0$. Ainsi, sous l'hypothèse (5.5), $\frac{d}{dt} G_1(r(t)) \leq 0$ si et seulement si $f(\tau_2 | \tau_1) \geq 0$.

Or, l'énergie relative $f(\tau_2 | \tau_1)$ est définie par (5.21)

$$f(\tau_2 | \tau_1) = f(\tau_2) - f(\tau_1) + (\tau_2 - \tau_1)p(\tau_1).$$

Autrement dit, $f(\tau_2 | \tau_1) \geq 0$ si et seulement si

$$f(\tau_2) - f(\tau_1) \geq f'(\tau_1)(\tau_2 - \tau_1). \quad (5.30)$$

La relation (5.30) peut être interprétée comme une inégalité de convexité qui est toujours vraie pour tout (τ_1, τ_2) tel que $\tau_1 \leq \tau_1^*$. En effet, pour tout $\tau_1 \leq \tau_1^*$, f est convexe en τ_1 (d'après les propriétés de la loi de van der Waals réduite isotherme données au chapitre 3). Or, dans notre cas on a $\tau \leq \tau_1^*$. Donc sous l'hypothèse $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ on a bien :

$$\tau_1(t) \leq \tau_1^* \quad \forall t > 0.$$

Ainsi, l'inégalité (5.30) est alors vérifiée.

Finalement, pour achever la preuve et montrer que la fonction G_1 est une fonction de Lyapunov il faut montrer que $G_1(r) \geq 0$. En effet,

$$G_1(r) \geq 0$$

est équivalente à avoir

$$\mu(\tau_1) - \mu(\tau) \geq -\tau_1(p(\tau) - p(\tau_1)).$$

Or, la dernière inégalité est vraie par la convexité de f en τ . Ceci montre la positivité de G_1 . De même on montre que la fonction $G_2 := \mathfrak{G}_{\bar{r}=(\tau_1, \tau)^t}$

$$G_2(r) = f(\tau_2) - \bar{\mu} + \bar{p}\tau_2, \quad (5.31)$$

est une fonction de Lyapunov pour l'équilibre $\bar{r} = (\tau_1, \tau)^t$.

Par suite, la fonction \mathfrak{G} est une fonction de Lyapunov pour l'équilibre liquide pur défini par $\bar{r} = (\tau_1, \tau)^t$ ou $\bar{r} = (\tau, \tau_2)^t$.

3. États métastables liquides : $\tau_1^* \leq \tau \leq \tau^-$

Il faut distinguer deux cas, ce qui nous ramène à l'obtention de deux bassins d'attraction différents.

- Cas $\tau_2(0) \leq \tau^-$. On considère la même fonction G_1 définie en (5.29) qui est une fonction de Lyapunov sur l'ensemble

$$A_1 = \{(\tau_1, \tau_2) \in]1/3, \tau[\times]\tau, \tau^-[\},$$

vu que f est strictement convexe sur A_1 . Ceci détermine alors le premier bassin métastable.

- Cas $\tau^- \leq \tau_2(0) \leq \tau_2^*$. Dans ce cas, on utilise la fonction G définie en (5.27) pour la zone spinodale. On montre que G est aussi une fonction de Lyapunov sur le domaine $]1/3, \tau[\times]\tau^-, +\infty[$ ce qui détermine le deuxième bassin.

Le cas des états de vapeur purs et métastables gazeux se traite d'une manière similaire. □

5.2.2 Résultats numériques pour le système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$

Dans cette partie, on donne quelques résultats numériques pour illustrer le comportement du système dynamique (5.25). On considère la loi réduite de van der Waals à une température fixe non dimensionnelle $T = 0,9$, dont les valeurs caractéristiques sont données au Chapitre 3. La figure 5.5 présente la courbe isotherme correspondante dans le plan (τ, p) . On rappelle que les volumes spécifiques τ_- et τ_+ correspondent aux extrema locaux de la pression. Le couple (τ_1^*, τ_2^*) est obtenu par la construction de la règle des aires égales de Maxwell sur la pression et caractérisé par le lemme 31.

On utilise une routine *python* d'approximation d'équations différentielles ordinaires (*odeint*) pour illustrer numériquement les bassins d'attraction décrits dans le théorème 37. Pour cela on fixe 200 valeurs initiales de $\tau(0)$ dans un intervalle donné et on fixe les volumes spécifiques $\tau_i(0)$, $i = 1, 2$, comme perturbation de $\tau(0)$. Ensuite, le système dynamique est résolu pour un temps final *tmax*. On trace les graphiques des quantités $\alpha_1(tmax)$, $\varphi_1(tmax)$, $\tau_i(tmax)$ et $\alpha_1(tmax)p(\tau_1(tmax)) + \alpha_2(tmax)p(\tau_2(tmax))$ par rapport au volume spécifique $\tau(0)$, pour chacune des 200 conditions initiales $(\tau(0), \tau_1(0), \tau_2(0))$. L'allure de la courbe de la pression du mélange est comparée à celle de la pression classique de van der Waals et à la ligne de Maxwell. Finalement, on représente le comportement du système dynamique (5.25) pour chaque équilibre possible étudié dans le théorème 37. On trace alors l'allure des fractions massiques et volumiques ainsi que les volumes spécifiques en fonction du temps $t \in (0, tmax)$.

- **États métastables :** Le volume spécifique $\tau(0)$ prend 200 valeurs dans $[\tau_1^*, \tau_-]$. On initialise $\tau_1(0)$ et $\tau_2(0)$ de la manière suivante : $\tau_1(0) = \tau(0) - 0.1$ et $\tau_2(0) = \tau(0) + 0.2$ de sorte à observer la perturbation à l'intérieur et à l'extérieur de la zone de liquide métastable. Selon la figure 5.6 en haut, la pression du mélange présente deux parties différentes : la partie gauche (pour $\tau < 0.65$) coïncide avec la courbe de pression de van der Waals et une seconde partie (pour $\tau > 0.65$) coïncide avec la ligne de Maxwell. La première partie correspond à la perturbation du liquide métastable dans la

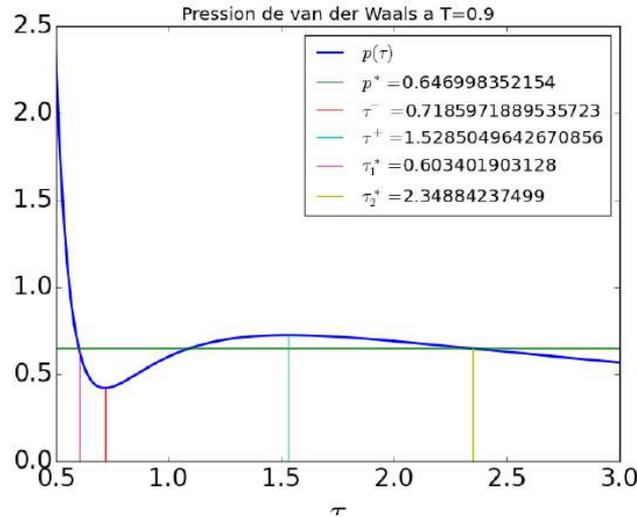


FIGURE 5.5 – Courbe isotherme dans le plan (τ, p) pour une température $T = 0.9$.

phase, tandis que la partie droite correspond à la perturbation en dehors du liquide métastable, c'est-à-dire quand $\tau_- \leq \tau_2(0) \leq \tau_2^*$. On remarque que les courbes des fractions volumique et massiques (voir Figure 5.6 au milieu) que $\alpha_1(tmax) = 1$ et $\varphi_1(tmax) = 1$ pour $\tau(0) \leq 0.65$, c'est-à-dire que seule la phase 1 est présente. Alors que $0 < \alpha_1(tmax) < 1$, $0 < \varphi_1(tmax) < 1$ et les volumes spécifiques finaux correspondants $\tau_i(tmax)$, $i = 1, 2$, coïncident avec les volumes spécifiques τ_1^* et τ_2^* respectivement, ce qui explique que la pression correspond à la ligne du Maxwell.

- Perturbation du volume spécifique τ sur tout le domaine :** La figure 5.7 correspond à un volume spécifique $\tau(0)$ qui prend 200 valeurs dans $(\frac{1}{2}, 3)$ alors que $\tau_1(0) = \tau(0) - 0.1$ et $\tau_2(0) = \tau(0) + 0.1$. On observe que selon la perturbation initiale du volume spécifique $\tau(0)$ on récupère les états finaux liquide pur et vapeur pure, incluant les états métastables, ou l'état de coexistence. Par suite, la pression du mélange coïncide avec les branches admissibles de la courbe de pression de van der Waals ou avec la ligne de Maxwell.
- Solution du système dynamique (5.25) à chaque instant $t \in (0, tmax)$ pour chaque état d'équilibre étudié dans le théorème 37.** Les figures 5.8-5.9-5.10-5.11-5.12-5.13 représentent les courbes des fractions massiques et volumiques ainsi que les volumes spécifiques τ_1 et τ_2 solution du système dynamique pour chaque donnée initiale $(\tau(0), \tau_1(0), \tau_2(0))$ dans les différents bassins d'attraction. Ces figures représentent alors les solutions du système (5.25) en fonction du temps $t \in [0, tmax]$ pour chaque donnée $(\tau(0), \tau_1(0), \tau_2(0))$. On observe selon cette initialisation la convergence vers les équilibres étudiés dans le théorème 37.

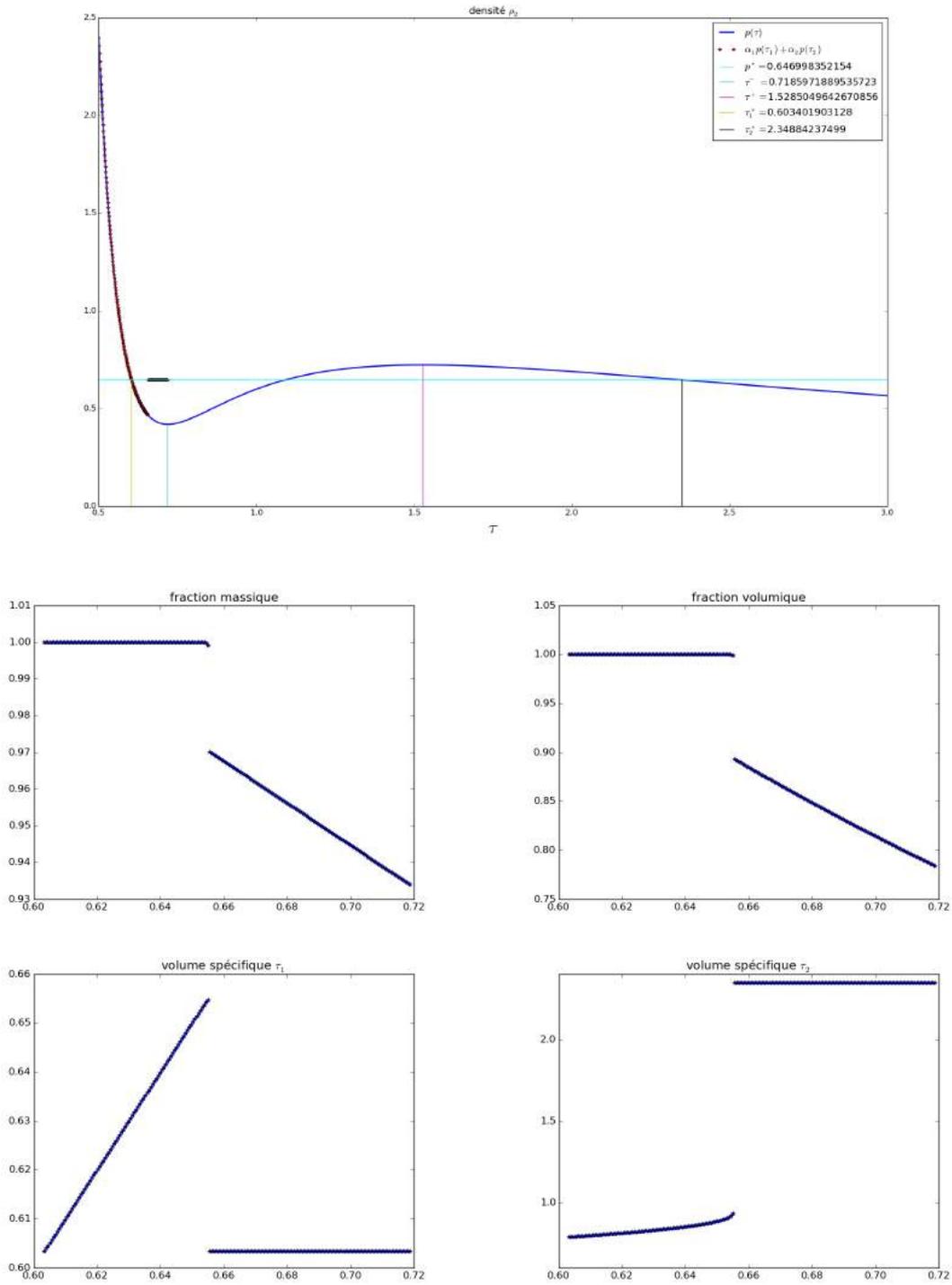


FIGURE 5.6 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans la zone liquide métastable. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l'intervalle $[\tau_1^*, \tau_-]$ et les $\tau_i(0)$ sont les perturbations de τ sous l'hypothèse (5.5). La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^4$. Pour $\tau < 0.65$, la pression coïncide avec la pression de van der Waals alors que pour $\tau > 0.65$ elle coïncide avec la ligne de Maxwell. Les fractions massiques et volumiques sont égales à 1 si $\tau < 0.65$ alors qu'elles prennent une valeur dans $]0, 1[$ si $\tau > 0.65$.

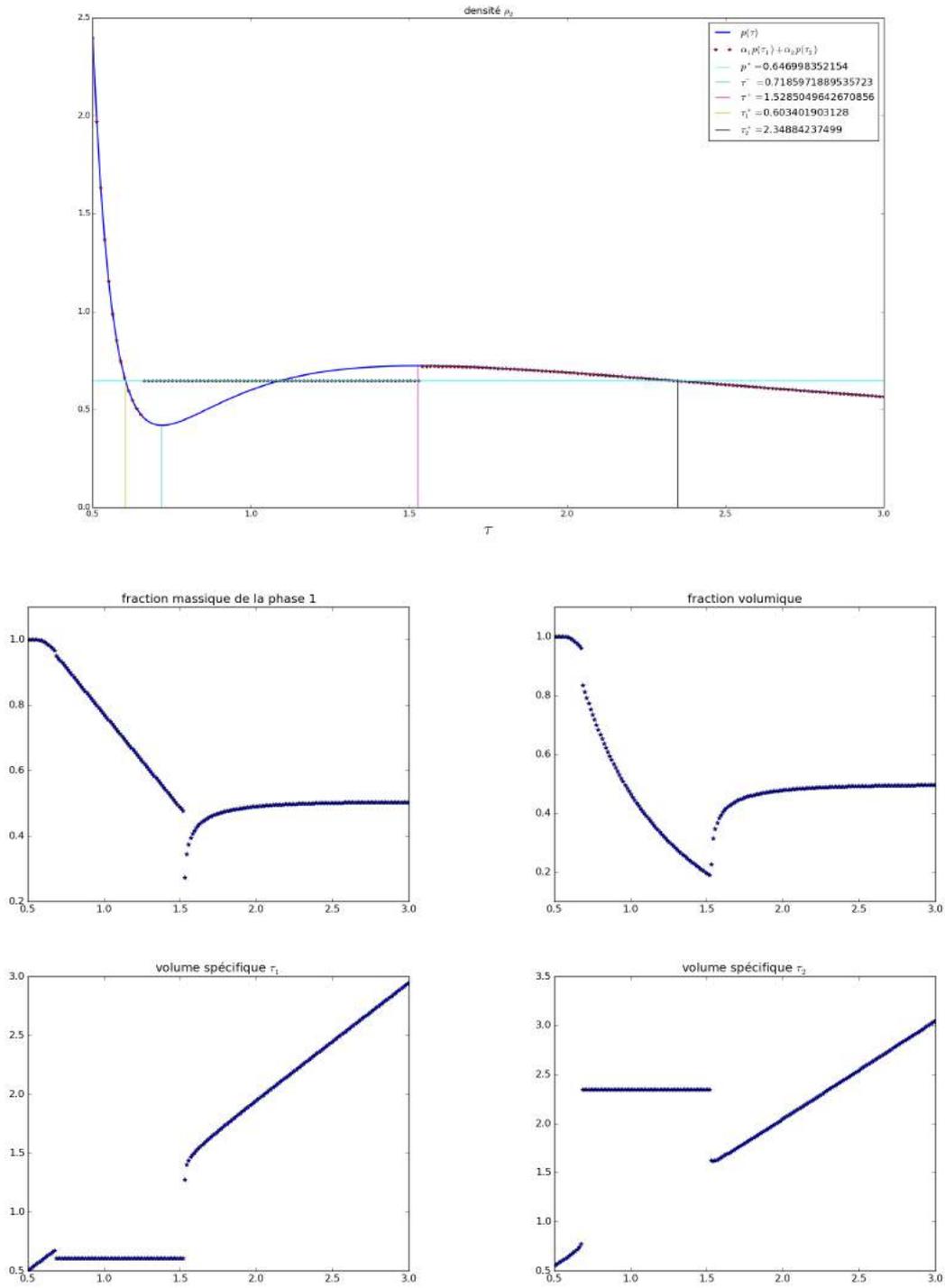


FIGURE 5.7 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans tout le domaine. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l’intervalle $[0.5, 3]$. La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^4$. Elle coïncide avec la plupart des branches admissibles de la pression de van der Waals alors qu’elle coïncide avec la ligne de Maxwell en zone spinodale.

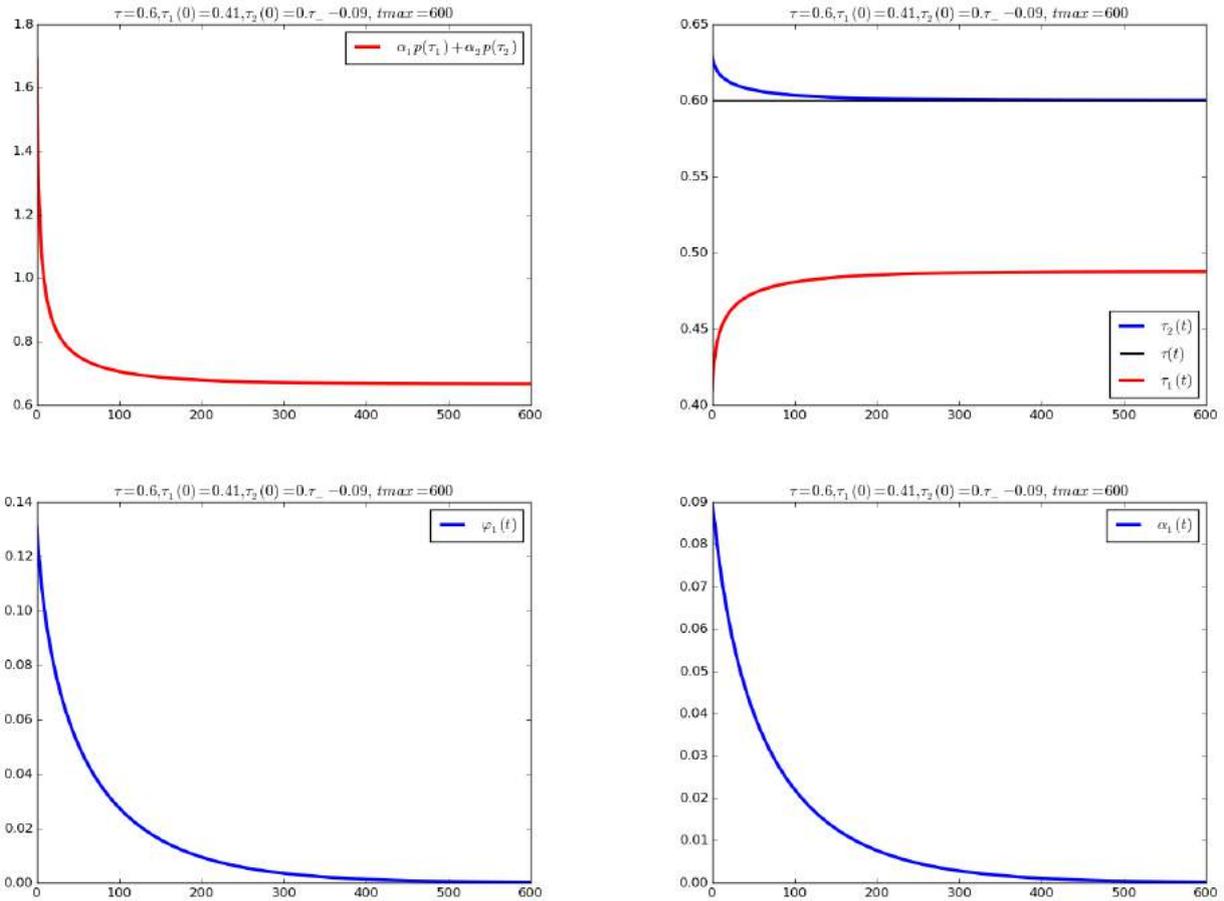


FIGURE 5.8 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondant à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pure. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.41$ et $\tau_2(0) = \tau_- - 0.09$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 1000$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 0 comme dans les deux figures en bas.

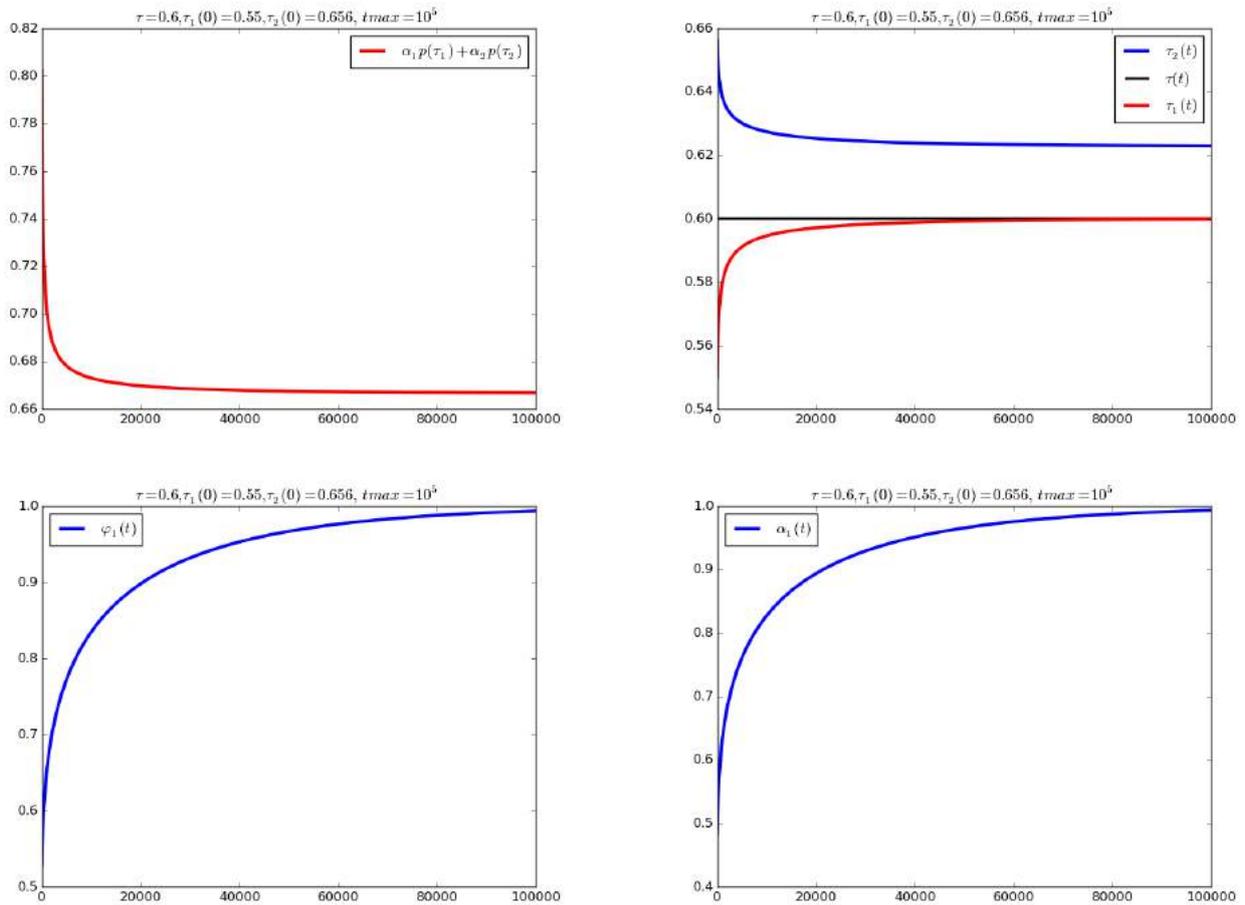


FIGURE 5.9 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondant à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pure. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.656$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 10^5$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 1 comme dans les deux figures en bas.

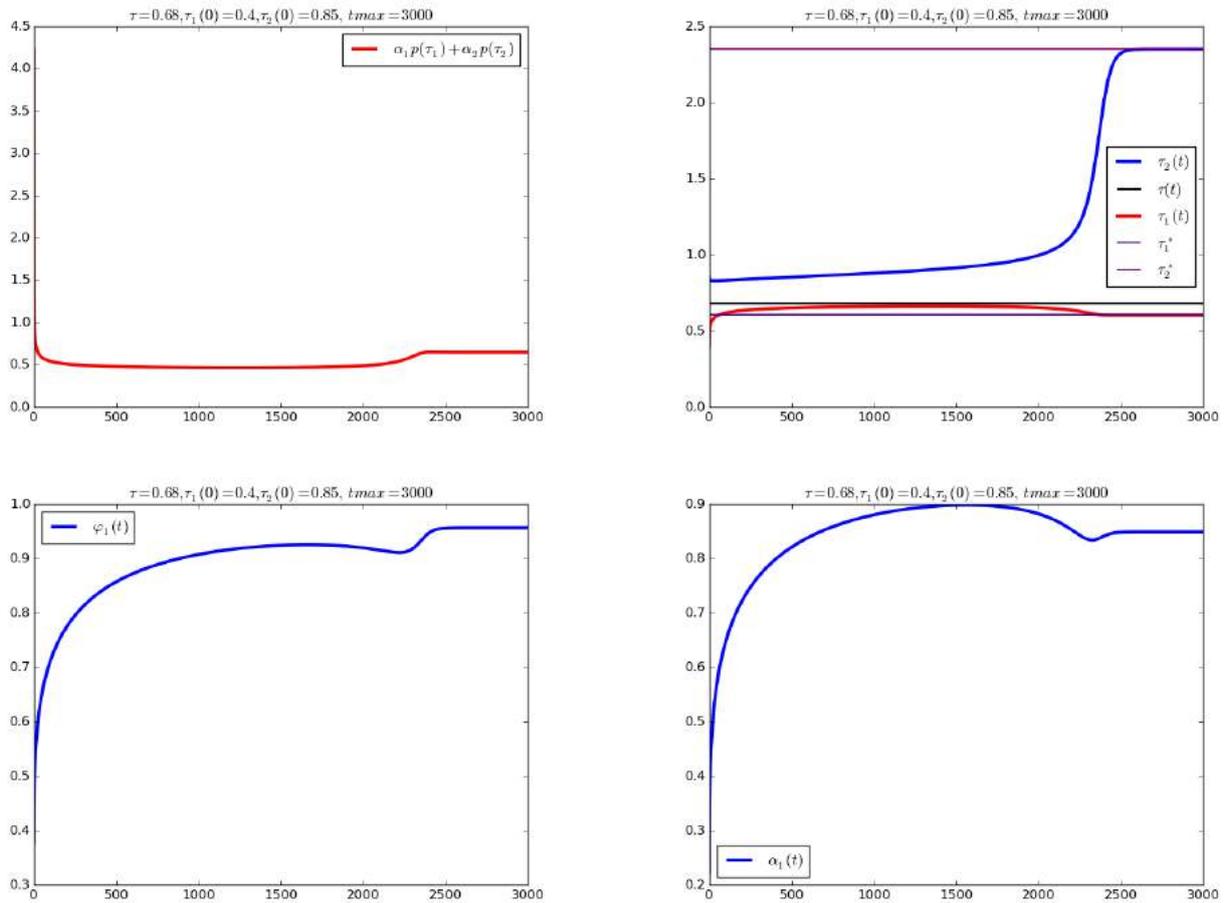


FIGURE 5.10 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.85$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 3000$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 prennent les valeurs dans $]0, 1[$ comme dans les deux figures en bas.

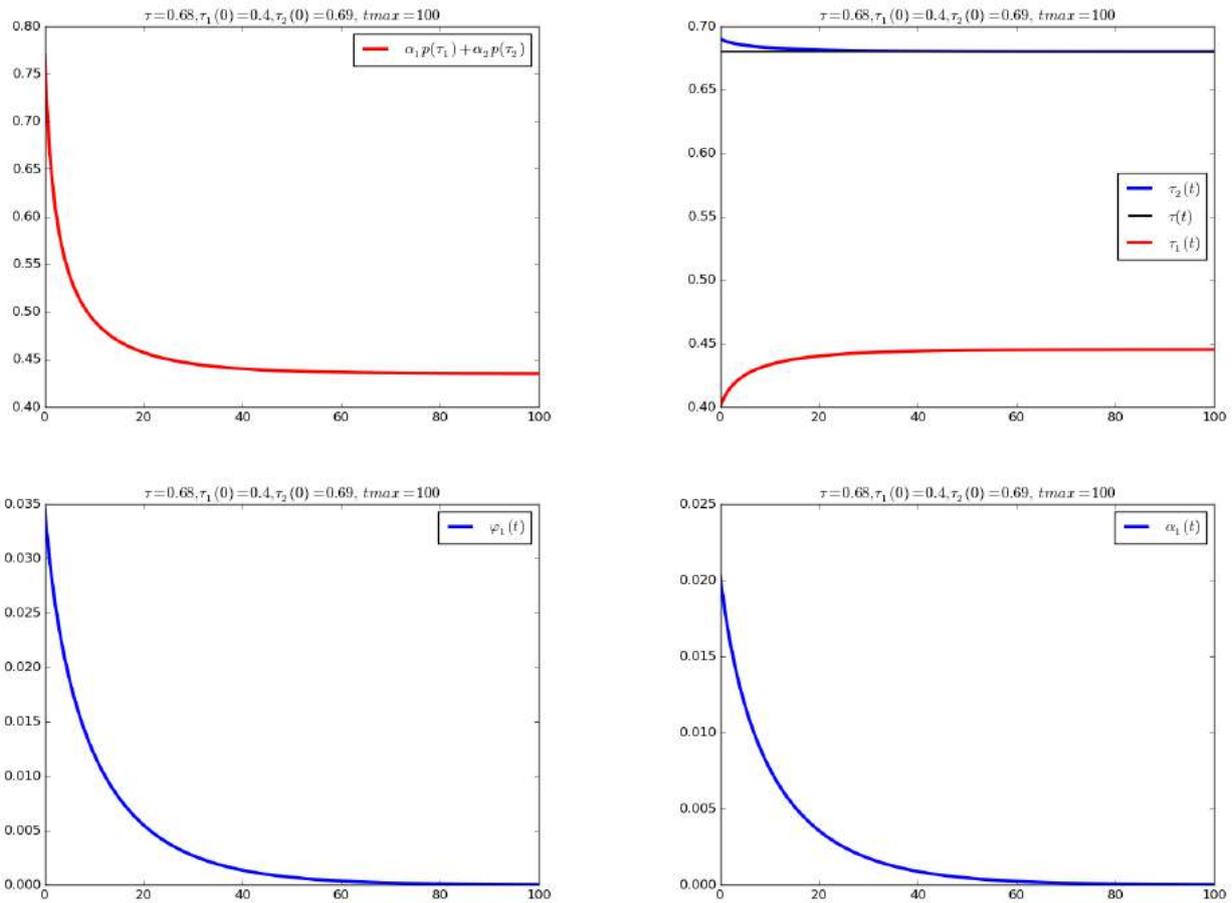


FIGURE 5.11 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.69$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 100$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 0 comme dans les deux figures en bas.

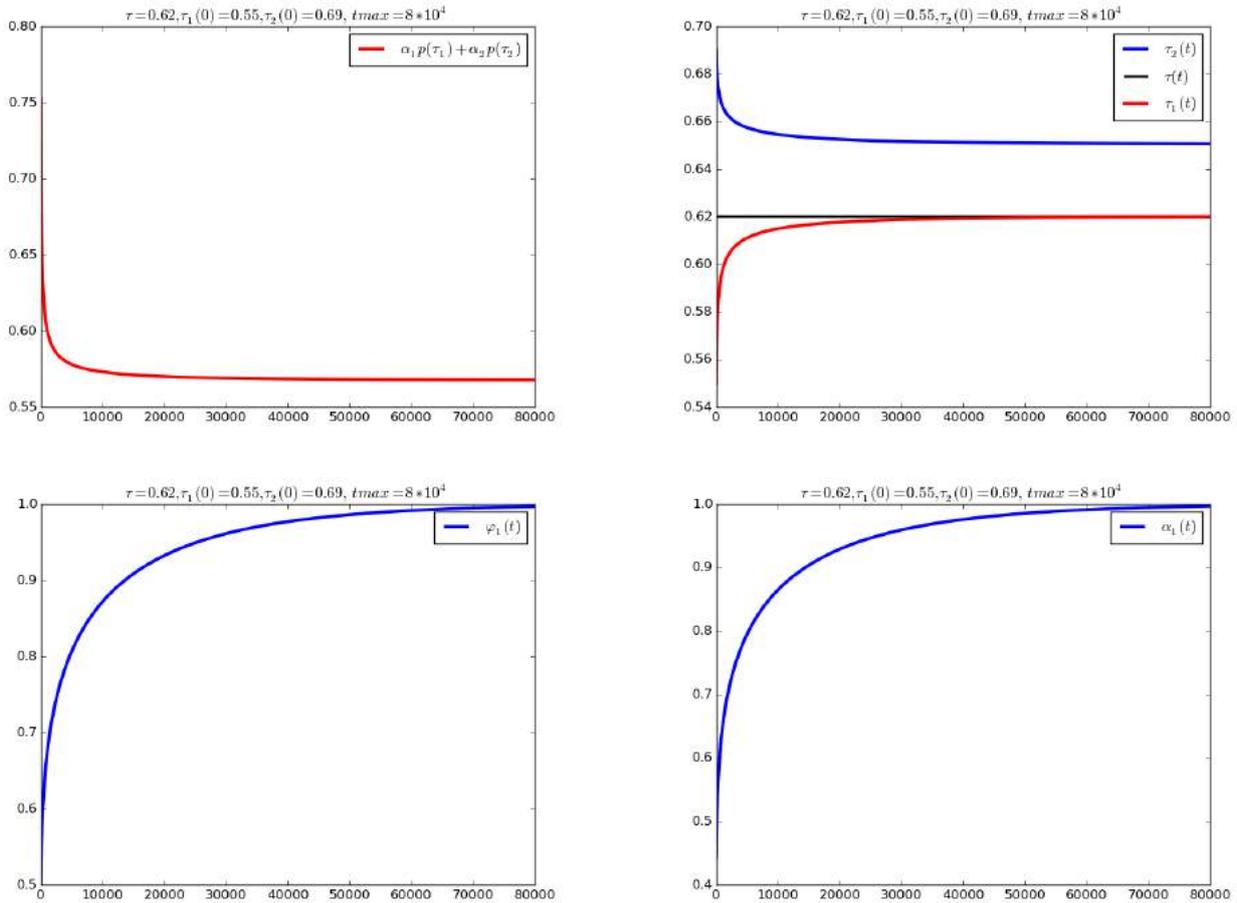


FIGURE 5.12 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondant à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.62$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.69$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 8 \times 10^4$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 1 comme dans les deux figures en bas.

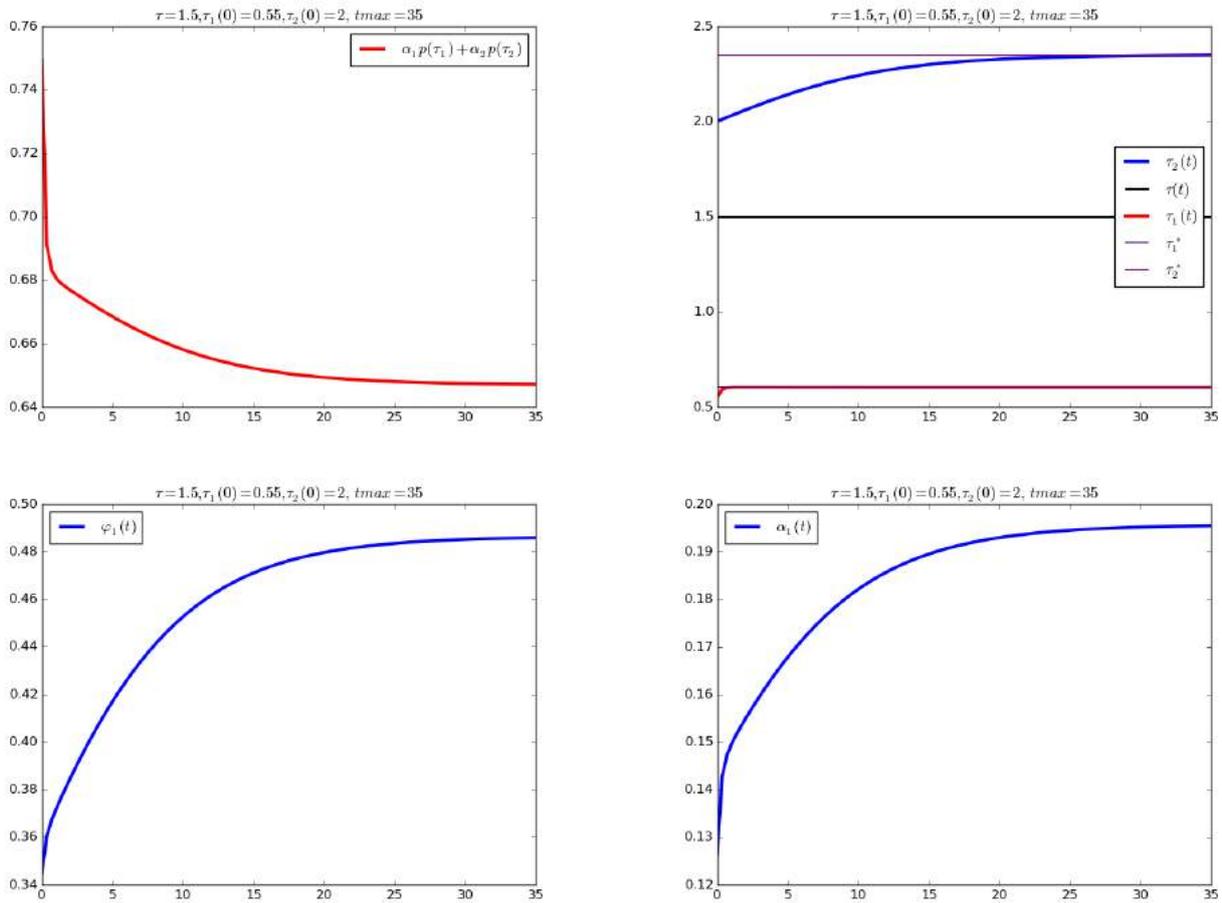


FIGURE 5.13 – Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone spinodale. Les perturbations de $\tau = 1.5$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 2$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 35$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps très petit le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 tend vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers une valeur comprise entre 0 et 1.

Analyse des résultats numériques obtenus pour le système dynamique (5.25). Les figures, 5.8-5.9-5.10-5.11-5.12-5.13, ont illustré numériquement la convergence en temps du vecteur $(\tau_1, \tau_2)^t$ solution du système (5.25) selon la donnée initiale $(\tau_1(0), \tau_2(0); \tau)$. Ceci a été identique avec ce qui a été décrit dans le théorème 37. Si le volume spécifique τ est considéré comme état de liquide ou vapeur pure, alors quelque soit la donnée initiale du système dynamique (5.25), on reste toujours dans une phase de la même nature que celle du τ . Contrairement à ce qui a été attendu la phase liquide par exemple n'est pas identifiée nécessairement par $\varphi = 0$ mais au contraire $\varphi = 1$ lui correspond aussi. D'où, avoir $\varphi = 0$ ou $\varphi = 1$ signifie simplement la stabilité de la phase 1 et celui qui détermine sa nature est la nature du volume spécifique τ . De même si le volume spécifique τ est choisi dans la zone spinodale alors l'unique point d'équilibre possible pour le système (5.25) est toujours le point (τ_1^*, τ_2^*) vérifiant les propriétés de la proposition 32. Cependant, si le volume spécifique τ est considéré comme état de liquide ou vapeur métastable, alors il faut tenir compte de la donnée initiale du système dynamique (5.25), afin de savoir vers quel équilibre (phase pure ou état de mélange) on converge avec le système dynamique (5.25). Aussi, dans le cas métastable, on a remarqué si l'équilibre est l'état de mélange alors l'allure des solutions du système dynamique (5.25) est différente des autres cas. Pour la fraction volumique par exemple, elle croit jusqu'à arriver à une valeur maximale où elle s'étend sur un intervalle de temps avant de décroître et arriver à son équilibre avec un temps important. Finalement, au niveau du temps de convergence, on a constaté que si l'équilibre est celui du mélange associé

à un état considéré dans la zone spinodale alors il est atteignable avec un temps très petit. Par contre, dans les cas où le volume est initialisé dans la zone liquide (pure/métastable), on a remarqué une différence de temps convergence vers l'équilibre dans la même phase liquide dans le cas où il est atteignable avec $\varphi = 0$ ou dans l'autre avec $\varphi = 1$.

5.2.3 Système dynamique en fraction massique et écart des volumes

Fixons $\tau > 0$, et prenons le choix de vecteur d'état $r = \begin{pmatrix} \varphi \\ \Delta\tau \end{pmatrix}$ avec $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$.

Comme on a déjà expliqué dans la partie précédente, le but est de chercher un système dynamique qui dissipe en temps l'énergie définie par :

$$F(\varphi, \Delta\tau; \tau) = \varphi f(\tau_1(\varphi, \Delta\tau; \tau)) + (1 - \varphi)f(\tau_2(\varphi, \Delta\tau; \tau)). \quad (5.32)$$

D'abord, on note que τ_1 et τ_2 peuvent être exprimés en fonction de $\Delta\tau$ et φ de la manière suivante

$$\begin{cases} \tau_1(\varphi, \Delta\tau; \tau) = \tau - \Delta\tau(1 - \varphi) \\ \tau_2(\varphi, \Delta\tau; \tau) = \tau + \varphi\Delta\tau, \end{cases} \quad (5.33)$$

en utilisant l'expression des fractions massiques données par la proposition 30.

On considère alors le système dynamique suivant :

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = \varphi(1 - \varphi)(f(\tau_2) - f(\tau_1) + \varphi\Delta\tau p(\tau_1) + (1 - \varphi)\Delta\tau p(\tau_2)) \\ \dot{\Delta\tau} = \varphi(1 - \varphi)(\Delta\tau)^2(p(\tau_2) - p(\tau_1)), \end{cases} \quad (5.34)$$

où par souci de lisibilité, on a supprimé les dépendances en φ et $\Delta\tau$ pour les volumes spécifiques τ_1 et τ_2 .

Proposition 38. *Le système dynamique (5.34) vérifie les propriétés suivantes :*

1. *L'énergie F donnée par la relation (5.32) associée au système (5.34) est dissipée en temps.*
2. *Ses équilibres coïncident avec les équilibres thermodynamiques du problème de minimisation (5.1) (états purs (stables et métastables)) et état de coexistence.*

Démonstration. 1. Il suffit juste de remarquer que le gradient de F dans la relation (5.32) s'écrit

$$\nabla_r F(r; \tau) = \begin{pmatrix} f(\tau_1(r; \tau)) - f(\tau_2(r; \tau)) - (1 - \varphi)\Delta\tau p(\tau_2(r; \tau)) - \varphi\Delta\tau p(\tau_1(r; \tau)) \\ \varphi(1 - \varphi)(p(\tau_1(r; \tau)) - p(\tau_2(r; \tau))) \end{pmatrix}.$$

On a donc $\nabla_r F(r; \tau) \cdot \dot{r}(t) \leq 0$.

2. Les équilibres \bar{r} du système dynamique (5.34) vérifient $Q(\bar{r}) = 0$. On a

- Etats purs (stables /métastables) : $\varphi = 0$ ou $\varphi = 1$.
- Etats de coexistence vérifiant :

$$p(\tau_2) = p(\tau_1), \quad (5.35)$$

$$f(\tau_2) - f(\tau_1) + \varphi \Delta\tau p(\tau_1) + (1 - \varphi) \Delta\tau p(\tau_2) = 0. \quad (5.36)$$

Par définition de f et en injectant (5.35) dans (5.36), on obtient

$$\mu(\tau_2) = \mu(\tau_1).$$

Ainsi l'état d'équilibre $r^* = (\varphi^*, (\Delta\tau)^*)$ est tel que

$$\begin{aligned} p(\tau_2(\varphi^*, (\Delta\tau)^*; \tau)) &= p(\tau_1(\varphi^*, (\Delta\tau)^*; \tau)), \\ \mu(\tau_2(\varphi^*, (\Delta\tau)^*; \tau)) &= \mu(\tau_1(\varphi^*, (\Delta\tau)^*; \tau)), \end{aligned}$$

et correspond à l'état de coexistence de la proposition 32.

□

Remarque 16. Le système (5.34) ne garantit pas $\tau_1 > \frac{1}{3}$ en tout temps.

Théorème 39. Supposons que la donnée initiale $(\varphi(0), \Delta\tau(0))$ du système (5.34) est telle que $(\tau_1(0), \tau_2(0))$ satisfait l'hypothèse (5.5). L'équilibre est alors donné par :

1. *Zone spinodale* : si $\tau_- < \tau(0) < \tau_+$, l'unique équilibre est $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*)$ défini à partir du (τ_1^*, τ_2^*) caractérisé par la proposition 32, avec les φ_i données par la proposition 30. Le bassin d'attraction est $(0, +\infty) \times (0, 1)$, voir figure 5.14.
2. *Les états purs liquides* : si $\tau(0) < \tau_1^*$ (respectivement les états purs gazeux : $\tau(0) > \tau_2^*$), l'ensemble des points d'équilibre est $\{1\} \times \{\mathbb{R}_+\} \cup \{0\} \times \{\mathbb{R}_+\}$, (respectivement $\{1\} \times \{\mathbb{R}_+\} \cup \{0\} \times \{\mathbb{R}_+\}$). Le bassin d'attraction est alors : $(0, +\infty) \times (0, 1)$, voir figure 5.15.
3. *Les états métastables* : si $\tau_1^* \leq \tau(0) \leq \tau_-$ (respectivement $\tau_+ \leq \tau(0) \leq \tau_2^*$), alors il existe deux bassins d'attraction suivant la perturbation.

(a) *Perturbation à l'intérieur de la même phase* : si $\Delta\tau(0) \leq \frac{\tau_- - \tau}{\varphi}$, alors l'ensemble de points d'équilibre est $\{0\} \times (\tau_- - \tau, +\infty) \cup \{1\} \times \{\tau_- - \tau\}$. Le bassin d'attraction est donc $(\tau_- - \tau, \frac{\tau_- - \tau}{\varphi}) \times (0, 1)$, voir figure 5.16.

(b) *Perturbation à l'extérieur de la phase* : si $\Delta\tau(0) \geq \frac{\tau_- - \tau}{\varphi}$, l'unique point d'équilibre est alors $((\Delta\tau)^*, \varphi^*)$ caractérisé par la proposition 32. Le bassin d'attraction est donc $(\frac{\tau_- - \tau}{\varphi}, +\infty) \times (0, 1)$, voir figure 5.16.

Démonstration. 1. *Zone spinodale* : on considère la fonction de Lyapunov

$$H(\varphi, \Delta\tau; \tau) = \varphi f(\tau_1(\varphi, \Delta\tau; \tau)) + (1 - \varphi)f(\tau_2(\varphi, \Delta\tau; \tau)) - \mu^*(\varphi + (1 - \varphi)) \quad (5.37)$$

$$+ p^*(\varphi\tau_1(\varphi, \Delta\tau; \tau) + (1 - \varphi)\tau_2(\varphi, \Delta\tau; \tau)). \quad (5.38)$$

avec p^* et μ^* sont définies par la proposition (32). On démontre d'une manière similaire au théorème 39 que la fonction H est une fonction de Lyapunov sur l'ensemble

$$\{(\varphi, \Delta\tau) \in [0, 1] \times]0, +\infty[\}.$$

2. *États liquides purs* : si $\tau < \tau_1^*$, sous l'hypothèse $\tau_1 < \tau < \tau_2$, τ_1 est toujours dans une zone où f est strictement convexe. Pour cela, on introduit la nouvelle fonction \mathfrak{H}

$$\mathfrak{H}(r) = \varphi_1 f(\tau_1) + \varphi_2 f(\tau_2) - \bar{\mu}(\varphi_1 + \varphi_2) + \bar{p}(\varphi_1\tau_1 + \varphi_2\tau_2) \text{ avec } \bar{\mu} = \mu(\tau), \bar{p} = p(\tau), \quad (5.39)$$

avec τ_i $i = 1, 2$ sont fonctions de φ et $\Delta\tau$ données par les relations (5.33). Montrons que la fonction \mathfrak{H} donnée par l'expression (5.39) est une fonction de Lyapunov pour les deux équilibres possibles (τ, τ_2) et (τ_1, τ) . Définissons maintenant la fonction $H_1 := \mathfrak{H}_{\bar{r}=(1, \Delta\tau)^t}$ par :

$$H_1(r) = f(\tau_1) + \bar{p}\tau_1 - \bar{\mu}, \quad (5.40)$$

avec $\bar{p} = p(\tau)$ et $\bar{\mu} = \mu(\tau)$. Soit $\bar{r} = \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\tau \end{pmatrix}$ le vecteur d'état d'équilibre envisagé dans ce cas. Grâce aux relations de Gibbs on trouve bien que

$$H_1(\bar{r}) = 0 \text{ et } \nabla_r H_1(\bar{r}) = 0.$$

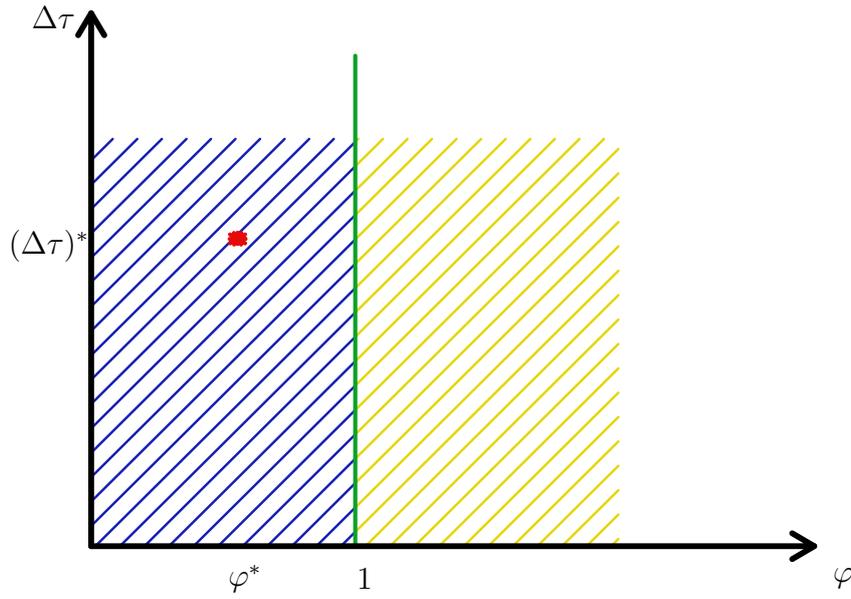


FIGURE 5.14 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Cas de la zone spinodale. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. Le seul point d'attraction est le point rouge correspondant à l'état de coexistence $((\Delta\tau)^*, \varphi^*)$. Le domaine hachuré en jaune représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5).

Recherche du signe de $\dot{H}_1(r(t))$:

$$\begin{aligned}\dot{H}_1(r(t)) &= \partial_\varphi H_1 \dot{\varphi} + \partial_{\Delta\tau} H_1 \dot{\Delta\tau} \\ &= (p(\tau) - p(\tau_1)) \Delta\tau \dot{\varphi} + (1 - \varphi)(p(\tau_1) - p(\tau)) \dot{\Delta\tau} \\ &= (p(\tau_1) - p(\tau)) ((1 - \varphi) \dot{\Delta\tau} - \Delta\tau \dot{\varphi}).\end{aligned}$$

Comme on est dans le cas où $\tau_1 < \tau < \tau_1^*$, p est strictement décroissante sur ce domaine. Ainsi $p(\tau_1) - p(\tau) \geq 0$. Il reste à trouver le signe de $(1 - \varphi) \dot{\Delta\tau} - \Delta\tau \dot{\varphi}$.

$$\begin{aligned}(1 - \varphi) \dot{\Delta\tau} - \Delta\tau \dot{\varphi} &= (1 - \varphi)(\varphi(1 - \varphi)(\Delta\tau)^2(p(\tau_2) - p(\tau_1)) \\ &\quad - \Delta\tau\varphi(1 - \varphi)(-f(\tau_1) + f(\tau_2) + \varphi\Delta\tau p(\tau_1)) \\ &\quad - (1 - \varphi)(\Delta\tau)^2 p(\tau_2)\varphi(1 - \varphi)) \\ &= -\varphi(1 - \varphi)^2(\Delta\tau)^2 p(\tau_1) + \varphi(1 - \varphi)^2(\Delta\tau)^2 p(\tau_2) \\ &\quad - \Delta\tau\varphi(1 - \varphi)(-f(\tau_1) + f(\tau_2) + \varphi\Delta\tau p(\tau_1)) \\ &\quad - \varphi(1 - \varphi)^2(\Delta\tau)^2 p(\tau_2) \\ &= \varphi(1 - \varphi)\Delta\tau(-(1 - \varphi)\Delta\tau p(\tau_1) + f(\tau_1) - f(\tau_2) - \varphi\Delta\tau p(\tau_1)) \\ &= \varphi(1 - \varphi)\Delta\tau(-f(\tau_2) + f(\tau_1) - \Delta\tau p(\tau_1)) \\ &= \varphi(1 - \varphi)\Delta\tau(-f(\tau_2) + f(\tau_1) - (\tau_2 - \tau_1)p(\tau_1)),\end{aligned}$$

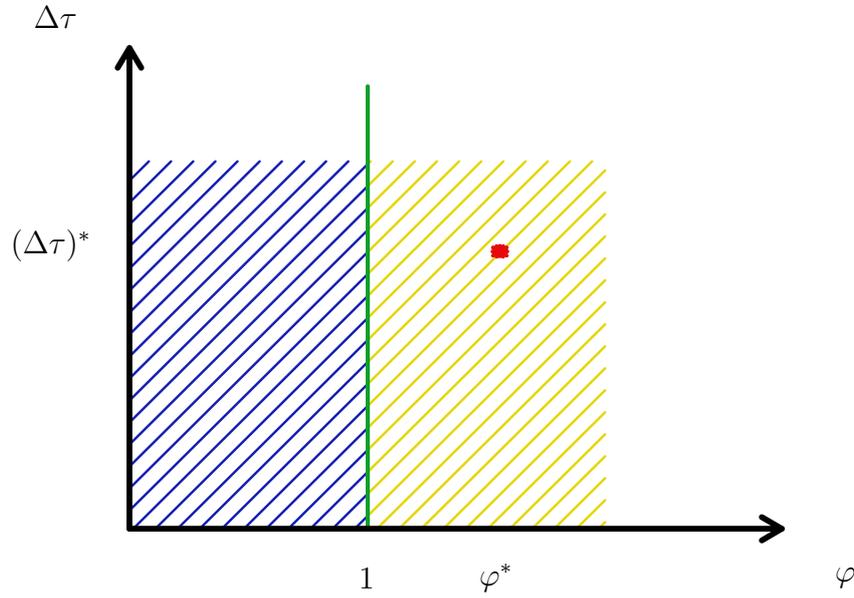


FIGURE 5.15 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Cas d'un état liquide pur. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. La droite verticale en vert d'équation $\varphi = 1$ et l'axe vertical en noir d'équation $\varphi = 0$ représentent dans ce cas tous les points d'attraction. Le domaine hachuré en jaune représente tous les états atteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). Le point rouge représentant le point $((\Delta\tau)^*, \varphi^*)$ n'est pas atteignable dans ce cas.

qui a un signe négatif puisque τ_1 est appartient à une zone où f est strictement convexe. Finalement, on montre que $H_1(r(t)) \geq 0$ en utilisant les propriétés de convexité de f en τ . De même on montre que la fonction $H_2 := \mathfrak{H}_{\bar{r}=(0,\Delta\tau)^t}$

$$H_2(r) = f(\tau_2) - \bar{\mu} + \bar{p}\tau_2, \tag{5.41}$$

est une fonction de Lyapunov pour l'équilibre $\bar{r} = (0, \Delta\tau)^t$. Par suite, la fonction \mathfrak{H} est une fonction de Lyapunov pour l'équilibre liquide pur défini par $\bar{r} = (0, \Delta\tau)^t$ ou $\bar{r} = (1, \Delta\tau)^t$.

3. Etats métastables liquides : pour $\tau_1^* \leq \tau \leq \tau_-$, on distingue deux cas.

Premier cas : si $\Delta\tau(0) \leq \frac{\tau_- - \tau}{\varphi(0)}$, on utilise la fonction H_1 définie par (5.40) et on montre que c'est

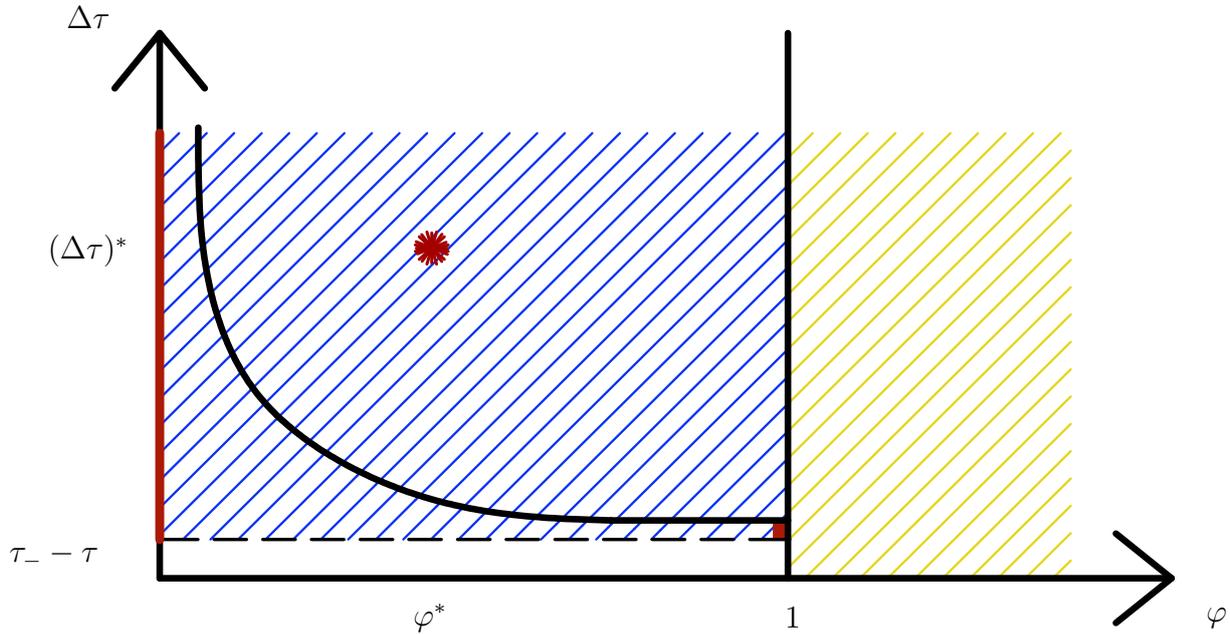


FIGURE 5.16 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Cas d'un état liquide métastable. Il y a deux bassins d'attraction séparés par l'hyperbole d'équation $\Delta\tau = \frac{\tau_- - \tau}{\varphi}$. Selon la donnée initiale sur τ_2 , le bassin d'attraction correspond à celui hachuré en bleu. Soit il est au-dessous de la courbe de l'hyperbole soit au-dessus. Le point rouge représentant le point $((\Delta\tau)^*, \varphi^*)$ est atteignable dans ce cas et il est situé dans le second bassin. Les droites verticales en rouges représentent tous les points d'attraction. Le domaine hachuré en jaune représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5).

une fonction de Lyapunov sur :

$$A_2 = \left\{ (\varphi; \Delta\tau) \in [0, 1] \times [0, +\infty[/ \Delta\tau \leq \frac{\tau_- - \tau}{\varphi} \right\}.$$

Deuxième cas : si $\Delta\tau(0) \geq \frac{\tau_- - \tau}{\varphi(0)}$, on utilise la fonction H définie par (5.37) dans le cas de la zone spinodale et on montre de façon similaire que le point $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*)$ défini par le couple (τ_1^*, τ_2^*) est un point attractif. □

5.2.4 Résultats numériques sur le système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$

Dans cette partie, on donne quelques exemples numériques pour illustrer le comportement du système dynamique (5.34). On rappelle que l'on travaille avec une loi de van der Waals réduite à la température fixée $T = 0,9$ pour laquelle la pression en fonction du volume spécifique est présentée en figure 5.5. On utilise encore la routine d'intégration d'EDO *odeint* sur *Python* pour approcher les solutions du système dynamique. On représente quelques illustrations numériques des bassins d'attraction décrits dans le

théorème 39. Pour cela on fixe 200 valeurs initiales de $\tau(0)$ dans un intervalle donné et on fixe les données initiales $\Delta\tau(0)$ et $\varphi(0)$ qui consistent en une perturbation de $\tau(0)$. Le système dynamique est résolu pour un temps final $tmax$. On trace les graphiques des quantités $\alpha_1(tmax)$, $\varphi_1(tmax)$, $\tau_i(tmax)$ et $\alpha_1(tmax)p(\tau_1(tmax)) + \alpha_2(tmax)p(\tau_2(tmax))$ en fonction du volume spécifique $\tau(0)$, pour chacune des 200 conditions initiales $(\tau(0), \varphi(0), \Delta\tau(0))$. L'allure de la courbe de la pression du mélange est comparée à celle de la pression classique de van der Waals et à la ligne de Maxwell. Finalement, on représente le comportement du système dynamique (5.34) pour chaque équilibre possible étudié dans le théorème 39. On trace alors l'allure des fractions massiques et volumiques ainsi que les volumes spécifiques en fonction du temps $t \in (0, tmax)$.

- **Perturbation du volume spécifique τ sur tout le domaine :** La figure 5.17 correspond à un volume spécifique $\tau(0)$ qui prend 200 valeurs dans $(\frac{1}{2}, 3)$ alors que $\Delta\tau(0)$ et $\varphi(0)$ sont telles que $\tau_1(0) = \tau(0) - 0.1$ et $\tau_2(0) = \tau(0) + 0.1$. On observe que selon la perturbation initiale du volume spécifique $\tau(0)$ on récupère les états finaux liquide pur/vapeur pure, incluant les états métastables, ou l'état de coexistence. Pour cette raison, la pression du mélange coïncide avec les branches admissibles de la courbe de pression de van der Waals ou avec la ligne de Maxwell.
- **Solution du système dynamique (5.25) à chaque instant $t \in (0, tmax)$ pour chaque état d'équilibre étudié dans le théorème 37.** Les figures 5.18-5.19-5.20-5.21-5.22-5.23 représentent les courbes des fractions massiques et volumiques ainsi que les volumes spécifiques τ_1 et τ_2 solution du système dynamique pour chaque donnée initiale $(\tau(0), \varphi(0), \Delta\tau(0))$ dans les différents bassins d'attraction. Ces figures représentent alors les solutions du système (5.25) en fonction du temps $t \in [0, tmax]$ pour chaque donnée $(\tau(0), \varphi(0), \Delta\tau(0))$. On observe selon cette initialisation la convergence vers les équilibres étudiés dans le théorème 39.

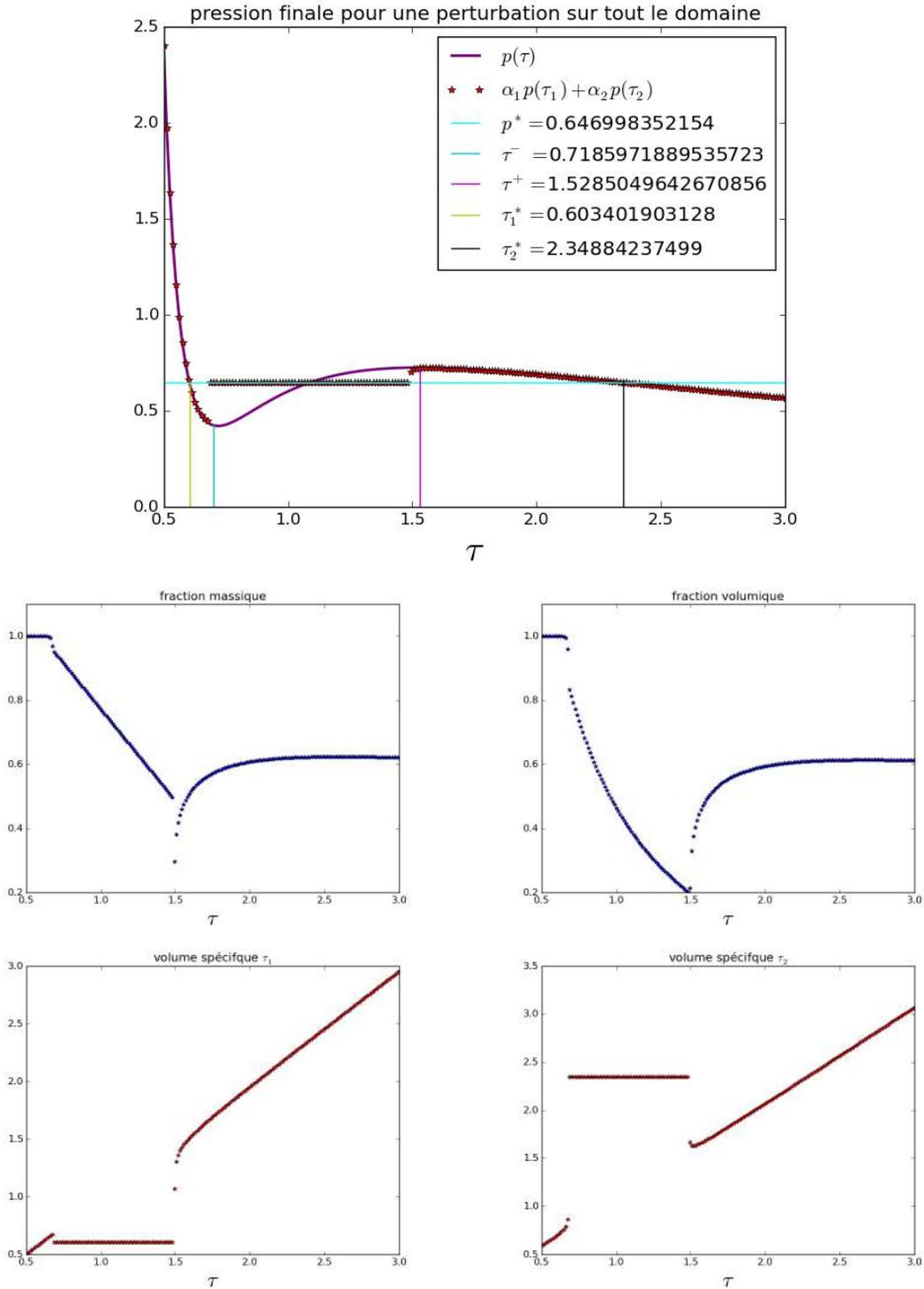


FIGURE 5.17 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans tout le domaine. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l'intervalle $[0.5, 3]$. La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^3$. Elle coïncide avec la plupart des branches admissibles de la pression de van der Waals et aussi avec avec la ligne de Maxwell en zone spinodale.

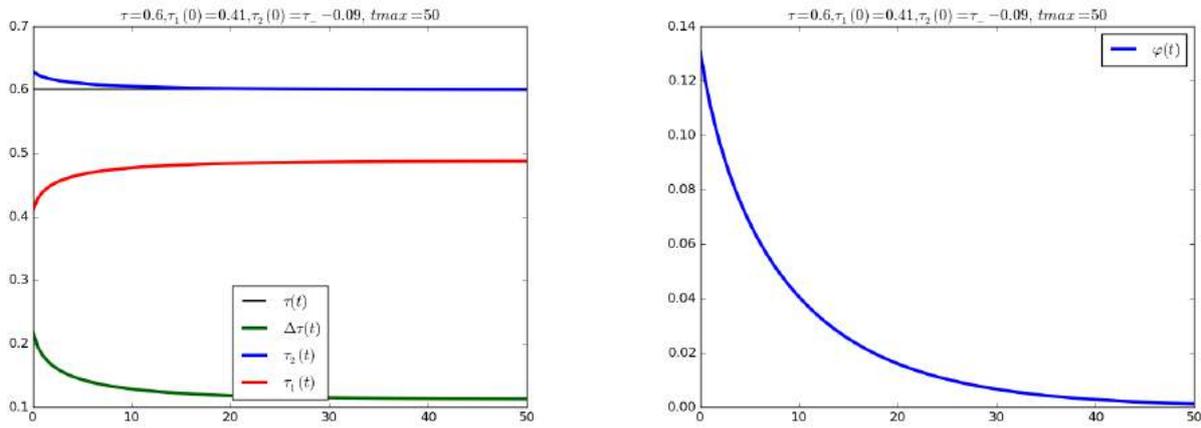


FIGURE 5.18 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pur. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.41$ et $\tau_2(0) = \tau_- - 0.09$. La figure en haut à gauche l'évolution des volumes τ_1 , τ_2 et $\Delta\tau$ en fonction du temps pour un temps final $tmax = 50$. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers 0 comme dans la figure à droite.

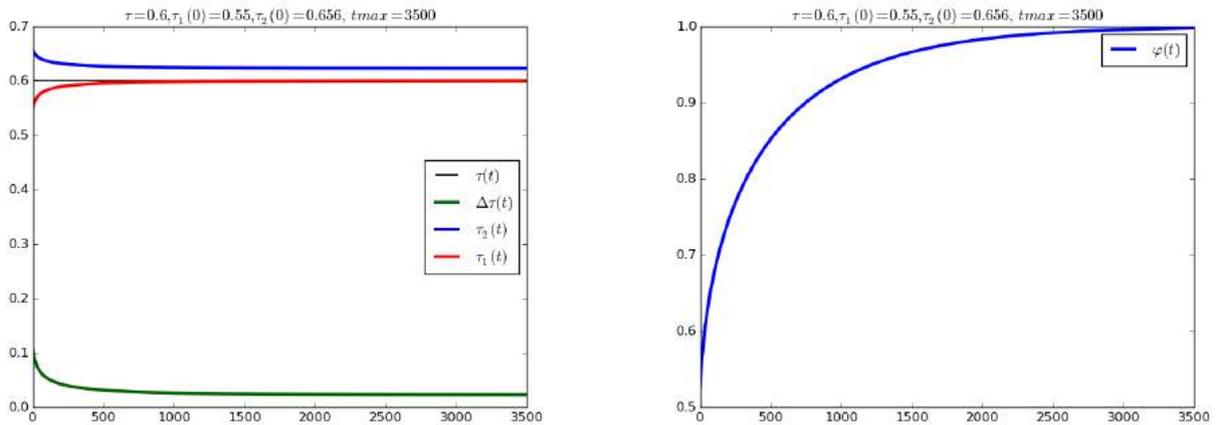


FIGURE 5.19 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pur. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.656$. La première figure en haut à gauche correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final $tmax = 3500$ le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers 1 comme dans la figure à droite.

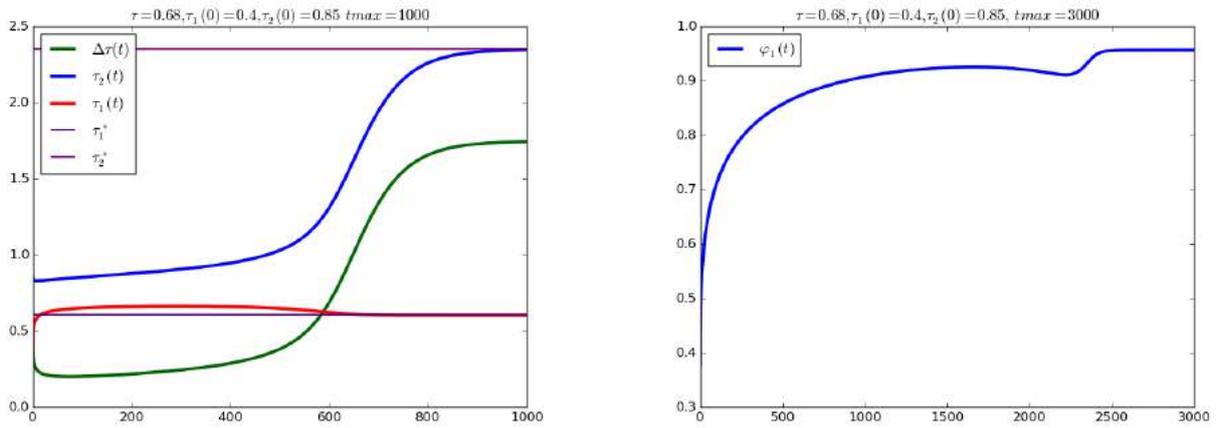


FIGURE 5.20 – Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau)$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.85$. La première figure en haut à gauche correspond l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final $tmax = 1000$ le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 prend une valeur dans $]0, 1[$ comme dans la figure à droite.

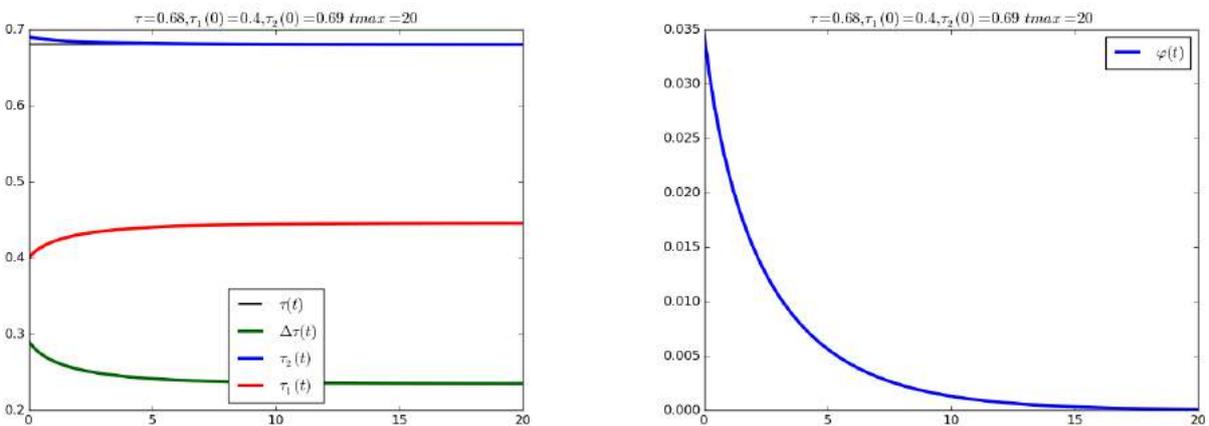


FIGURE 5.21 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.69$. Dans la figure de gauche on voit l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour le temps final $tmax = 50$ le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci correspond à la figure à droite où φ_1 tend vers 0.

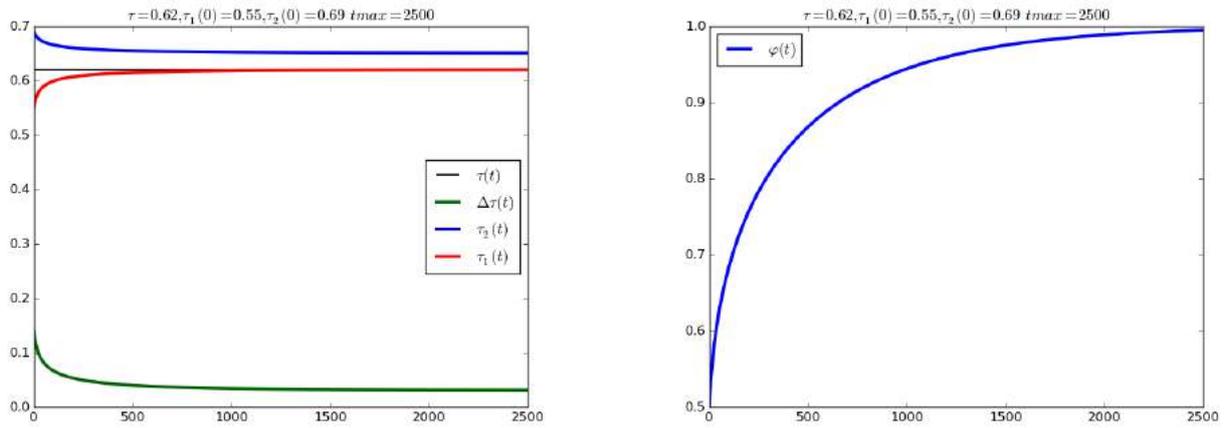


FIGURE 5.22 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.62$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.69$. La figure à gauche représente l'évolution en temps du τ_1 , τ_2 et $\Delta\tau$ avec un $tmax = 2500$. Avec ce temps final, φ_1 tend vers 1 comme dans la figure à droite. Ce qui correspond au fait que τ_1 tend vers τ comme dans la figure à gauche.

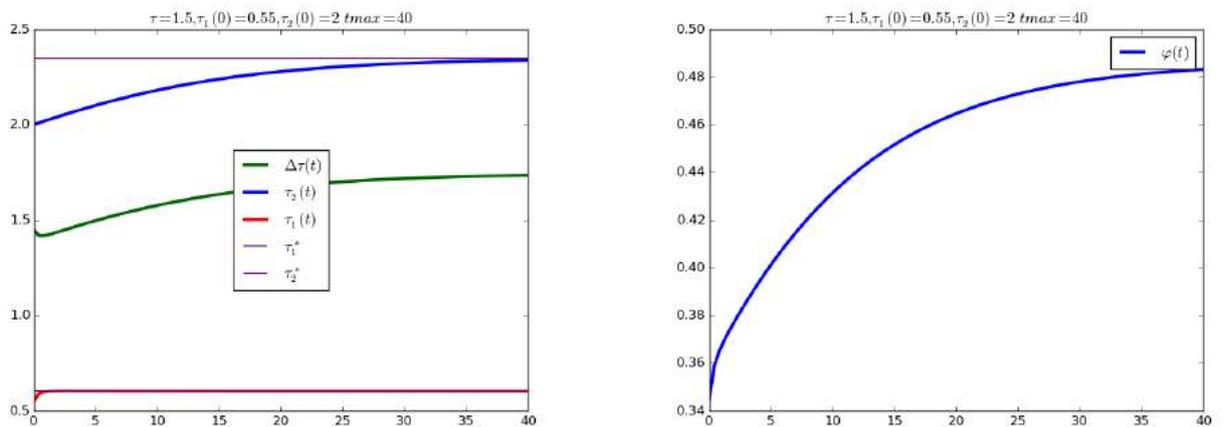


FIGURE 5.23 – Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 1.5$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 2$. La figure en haut à gauche montre l'évolution de τ_1 et τ_2 et $\Delta\tau$ en fonction du temps pour un temps final $tmax = 40$ dont le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 tend vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers une valeur comprise entre 0 et 1 dans la figure à droite.

Analyse des résultats numériques obtenus pour le système dynamique (5.34). Les figures, 5.18-5.19-5.20-5.21-5.22-5.23, ont illustré numériquement la convergence en temps du vecteur $(\varphi, \Delta\tau)^t$ solution du système (5.34) selon la donnée initiale $(\varphi(0), \Delta\tau(0); \tau)$. Ceci correspond à ce qui a été montré dans le théorème 39. Si le volume spécifique τ est considéré comme état de liquide ou vapeur pure, alors quelque soit la donnée initiale du système dynamique (5.25), on reste toujours dans une phase de la même nature que celle du τ . Aussi, on a remarqué que la phase liquide n'est pas identifiée nécessairement par $\varphi = 0$. Si le volume spécifique τ est pris dans la zone spinodale alors l'unique point d'équilibre possible pour le système (5.34) est celui $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*)$ déterminé à partir du couple (τ_1^*, τ_2^*) qui vérifie les propriétés décrites dans la proposition 32. Par contre, si le volume spécifique τ est considéré comme état de liquide ou vapeur

métastable, alors selon la donnée initiale du système dynamique (5.34), soit on reste dans la même phase soit on la traverse pour atteindre l'état de mélange. On a aussi remarqué dans ce cas que si l'équilibre est l'état de mélange alors l'allure des solutions du système dynamique (5.25) est un peu étrange. La fraction massique par exemple change de monotonie sur l'intervalle de temps puis elle s'étend lentement avant de converger. Au niveau du temps de convergence, on a constaté aussi que l'équilibre associé au volume spécifique τ dans la zone spinodale est atteignable avec un temps assez petit devant les autres cas. Dans les cas où le volume est initialisé dans la zone liquide (pure/métastable), on a une différence de temps de convergence vers l'équilibre dans la même phase liquide selon s'il est atteignable avec $\varphi = 0$ ou avec $\varphi = 1$. Finalement, comme on a pris les mêmes cas tests décrits que ceux du système dynamique (5.25), on peut alors faire une comparaison au niveau de temps de convergence entre les deux systèmes (5.25) et (5.34). On constate que ce dernier nécessite moins de temps de calcul quelque soit le cas test.

5.2.5 Système dynamique en fraction massique et volumique

Dans cette partie, on va aussi chercher un système dynamique qui dissipe bien la même énergie du mélange mais cette fois avec un nouveau choix de variables qui est $r = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \varphi_1 \end{pmatrix}$. Dans la suite, on va désigner par $\alpha = \alpha_1$ la fraction volumique de la phase 1 et par $\varphi = \varphi_1$ la fraction massique de la phase 1. Ce choix va permettre d'avoir une dynamique sur les fractions massique et volumique. L'énergie F est alors définie par :

$$F(\alpha, \varphi; \tau) = \varphi f\left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}\right) + (1 - \varphi)f\left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}\right). \quad (5.42)$$

On considère le système dynamique suivant

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \alpha(1 - \alpha)(p(\tau_1) - p(\tau_2)), \\ \dot{\varphi} = \varphi(1 - \varphi)(\mu(\tau_2) - \mu(\tau_1)). \end{cases} \quad (5.43)$$

Proposition 40. *L'énergie F donnée dans (5.42) associée au système (5.43) est dissipée en temps. Ses équilibres sont les équilibres thermodynamiques du problème de minimisation (5.1).*

Démonstration. On vérifie d'abord que :

$$\tau_1 = \frac{V_1}{M_1} = \frac{V_1 V}{V M M_1} = \frac{\alpha_1}{\varphi_1} \tau.$$

De même on a

$$\tau_2 = \frac{\alpha_2}{\varphi_2} \tau = \frac{(1 - \alpha_1)}{(1 - \varphi_1)} \tau.$$

D'après la définition (5.42) de F , on trouve :

$$\nabla_r F(r; \tau) = \begin{pmatrix} \tau(p(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}) - p(\frac{\alpha\tau}{\varphi})) \\ f(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) - f(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}) - \frac{\alpha\tau}{\varphi} f'(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) + \frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi} f'(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}) \end{pmatrix}. \quad (5.44)$$

En utilisant le fait que $\mu(\tau) = f(\tau) - \tau f'(\tau)$, on simplifie le dernier terme de la jacobienne de F :

$$f(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) - f(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}) - \frac{\alpha\tau}{\varphi} f'(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) + \frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi} f'(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}) = \mu(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) - \mu(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}).$$

Ainsi $\nabla_r F(r; \tau)$ est exprimée comme suit :

$$\nabla_r F(r) = \begin{pmatrix} \tau(p(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}) - p(\frac{\alpha\tau}{\varphi})) \\ \mu(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) - \mu(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}) \end{pmatrix}. \quad (5.45)$$

Donc :

$$\begin{aligned}\dot{F}(r) &= \nabla_r F(r) \cdot \dot{r}(t) \\ &= \begin{pmatrix} \tau(p(\frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}) - p(\frac{\alpha\tau}{\varphi})) \\ \mu(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) - \mu(\frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\alpha} \\ \dot{\varphi} \end{pmatrix} \\ &= \tau(p(\frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}) - p(\frac{\alpha\tau}{\varphi}))\dot{\alpha} + (\mu(\frac{\alpha\tau}{\varphi}) - \mu(\frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}))\dot{\varphi}.\end{aligned}$$

Par suite, suivant le système dynamique (5.43) on a $\dot{F}(r; \tau) \leq 0$. Finalement, on vérifie que les équilibres du système (5.43) sont

- Phases pures liquide et vapeur stables et métastables. Ce sont les états (α, φ) tels que $\alpha = \varphi$.
- État de coexistence (α^*, φ^*) défini par le couple unique (τ_1^*, τ_2^*) vérifiant les propriétés de la proposition 32 de sorte que

$$\begin{cases} \varphi^* &= \frac{\tau_2^* - \tau}{\tau_2^* - \tau_1^*} \\ \alpha^* &= \varphi^* \tau_1^* / \tau. \end{cases}$$

□

Théorème 41. *Supposons que la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0))$ du système (5.43) est telle que $(\tau_1(0), \tau_2(0))$ satisfait l'hypothèse (5.5). L'équilibre est alors donné par :*

1. *Zone spinodale : si $\tau_- < \tau < \tau_+$, l'unique équilibre est (α^*, φ^*) déterminé par le couple (τ_1^*, τ_2^*) qui vérifie la proposition 32, avec les φ_i données par la proposition 30. Le bassin d'attraction est $]0, 1[^2$, voir figure 5.24.*
2. *Les états purs liquides : si $\tau < \tau_1^*$ (respectivement les états purs gazeux : $\tau > \tau_2^*$), l'ensemble des points d'équilibre est $\{(\alpha, \varphi) \in]0, 1[^2; \alpha = \varphi\}$. Le bassin d'attraction est alors : $]0, \varphi[\times]0, 1[$, voir figure 5.25.*
3. *Les états métastables : $\tau_1^* \leq \tau \leq \tau_-$ (respectivement $\tau_+ \leq \tau \leq \tau_2^*$). Dans ce cas il existe deux bassins d'attraction :*
 - a). *La perturbation se passe à l'intérieur de la phase : si $(\alpha(0), \varphi(0)) \in]0, 1[^2$ tel que $\varphi(0) \leq \frac{\alpha(0)\tau}{\tau_-} + (1 - \frac{\tau}{\tau_-})$ (respectivement $(\alpha(0), \varphi(0)) \in]0, 1[^2$ tel que $\tau_1(0) \geq \tau_+$), l'ensemble des points d'équilibre est alors $\{(\alpha, \varphi) \in]0, 1[^2; \alpha = \varphi\}$. Le bassin d'attraction est alors : $]0, 1[\times]\alpha, \frac{\alpha\tau}{\tau_-} + (1 - \frac{\tau}{\tau_-})[$, voir figure 5.26.*
 - b). *La perturbation se passe en dehors de la phase : si $(\alpha(0), \varphi(0)) \in]0, 1[^2$ tel que $\varphi(0) \geq \frac{\alpha(0)\tau}{\tau_-} + (1 - \frac{\tau}{\tau_-})$ (respectivement si $(\alpha(0), \varphi(0)) \in]0, 1[^2$ tel que $\tau_+ \geq \tau_1(0) \geq \tau_1^*$). Il existe un unique point d'équilibre (α^*, φ^*) , déterminé par le point (τ_1^*, τ_2^*) qui vérifie la proposition 32, avec les φ_i données par la proposition 30. Le bassin d'attraction est alors $]0, 1[\times]\frac{\alpha\tau}{\tau_-} + (1 - \frac{\tau}{\tau_-}), 1[$ voir figure 5.26.*

Démonstration. La preuve se fait d'une manière équivalente à celles des théorèmes (37)-(39). □

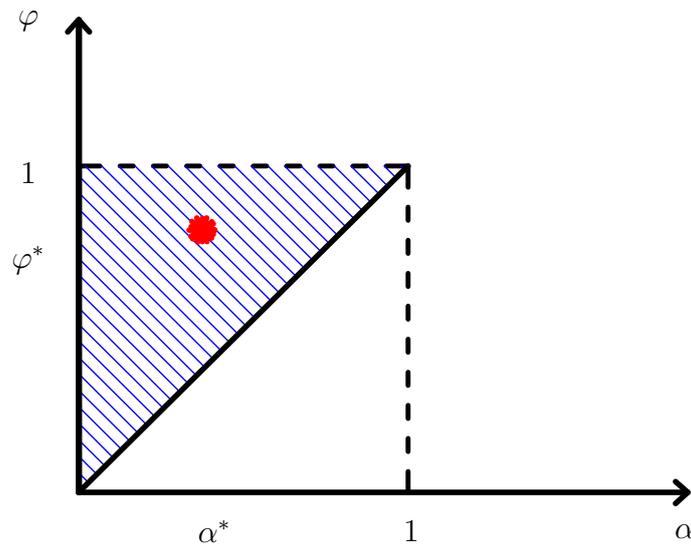


FIGURE 5.24 – Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Cas de la zone spinodale. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. Le seul point d'attraction est le point rouge correspondant à l'état de coexistence (α^*, φ^*) . Le triangle en blanc au dessous de la première bissectrice en noire représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5).

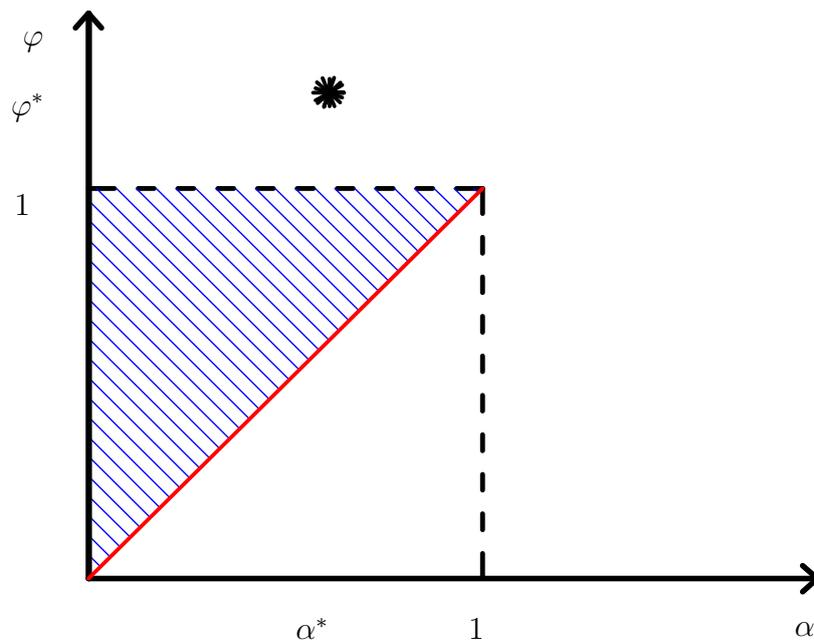


FIGURE 5.25 – Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Cas d'un état liquide pur. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. La droite en rouge d'équation $\varphi = \alpha$ représente dans ce cas tous les points d'attraction. Le triangle en blanc au dessous de la droite rouge représente tous les états atteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). Le point rouge représentant le point (α^*, φ^*) n'est pas atteignable dans ce cas.

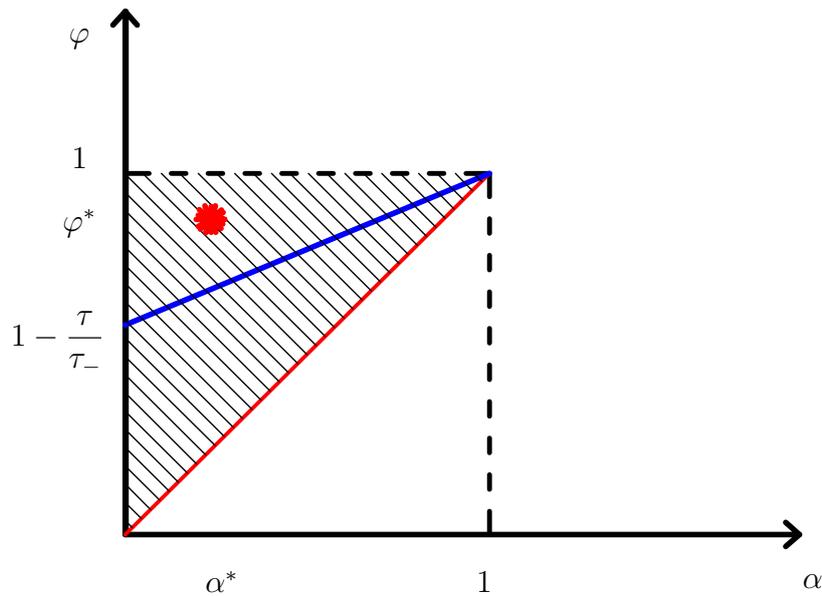


FIGURE 5.26 – Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Cas d'un état liquide métastable. Il y a deux bassins d'attraction séparés par la droite bleue d'équation $\varphi = \frac{\alpha\tau}{\tau_-} + (1 - \frac{\tau}{\tau_-})$. Selon la donnée initiale sur τ_2 , le bassin d'attraction correspond à celui hachuré en noir. Soit il est au-dessous de la droite soit au-dessus. Le point noir représentant le point (α^*, φ^*) est atteignable dans ce cas et il est situé dans le second bassin. La droite d'équation en rouge d'équation $\alpha = \varphi$ représente tous les points d'attraction. Le triangle en blanc au dessous de la droite rouge représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5).

5.2.6 Résultats numériques sur le système dynamique en fractions

Dans ce paragraphe, on illustre numériquement le comportement du système dynamique (5.43). On considère toujours la pression de van der Waals réduite à une température fixe $T = 0,9$ représentée en figure 5.5. Les simulations sont réalisées avec la routine d'intégration d'ODE *odeint* de *Python*. On donne quelques illustrations numériques des bassins d'attraction décrits dans le théorème 41. Pour cela on fixe 500 valeurs initiales de $\tau(0)$ dans un intervalle donné et on fixe les données initiales $\alpha(0)$ et $\varphi(0)$ comme perturbation de $\tau(0)$. Le système dynamique est résolu pour un temps final $tmax$. On trace les graphiques des quantités $\alpha(tmax)$, $\varphi(tmax)$, $\tau_i(tmax)$ pour $i = 1, 2$, et la pression du mélange $\alpha_1(tmax)p(\tau_1(tmax)) + \alpha_2(tmax)p(\tau_2(tmax))$ en fonction du volume spécifique $\tau(0)$, pour chacune des 500 conditions initiales $(\tau(0), \alpha(0), \varphi(0))$. L'allure de la courbe de la pression du mélange est comparée à celle de la pression classique de van der Waals et à la ligne de Maxwell pour la même température $T = 0.9$. Finalement, on représente le comportement du système dynamique (5.43) pour chaque équilibre possible étudié dans le théorème 41. On trace alors l'allure des fractions massiques et volumiques ainsi que les volumes spécifiques à chaque instant t dans l'intervalle du temps $(0, tmax)$.

- **Perturbation du volume spécifique τ sur tout le domaine :** La figure 5.27 correspond à un volume spécifique $\tau(0)$ qui prend 200 valeurs dans $(\frac{1}{2}, 3)$ alors que $\Delta\tau(0)$ et $\varphi(0)$ sont telles que $\tau_1(0) = \tau(0) - 0.1$ et $\tau_2(0) = \tau(0) + 0.1$. On observe que selon la perturbation initiale du volume spécifique $\tau(0)$ on récupère les états finaux liquide pur et vapeur pure, incluant les états métastables ou l'état de coexistence. Pour cette raison, la pression du mélange coïncide avec les branches admissibles de la courbe de pression de van der Waals ou avec la ligne de Maxwell.
- **Solution du système dynamique (5.25) à chaque instant $t \in (0, tmax)$ pour chaque état d'équilibre étudié dans le théorème 37.** Les figures 5.28-5.29-5.30 représentent les courbes des fractions massiques et volumiques ainsi que les volumes spécifiques τ_1 et τ_2 solution du système dynamique

pour chaque donnée initiale $(\tau(0), \alpha(0), \varphi(0))$ dans les différents bassins d'attraction. Ces figures représentent alors les solutions du système (5.43) en fonction du temps $t \in [0, t_{max}]$ pour chaque donnée $(\tau(0), \alpha(0), \varphi(0))$. On observe d'abord d'après la figure 5.28 que quelque soit la donnée initiale du système dynamique (5.43), si le volume $\tau(0)$ est dans une zone de liquide pur alors on tend vers un état de la même phase avec $\alpha = \varphi$. De même, si $\tau(0)$ est un état métastable on converge aussi vers un état de même nature avec une égalité de fractions massiques et volumiques. Par contre, si le $\tau(0)$ est dans une zone spinodale alors l'unique équilibre est (α^*, φ^*) vérifiant la proposition 32.

De plus, on remarque si $\tau(0), \alpha(0)$ et $\varphi(0)$ sont tels que $(\tau(0), \tau_1(0), \tau_2(0))$ vérifie l'hypothèse (5.5) alors l'état d'équilibre atteignable est tel que $\alpha \leq \varphi$.

Finalement, on constate un temps de convergence très petit pour le système en fractions (5.43) devant celui des deux premiers systèmes (5.25) et (5.43).

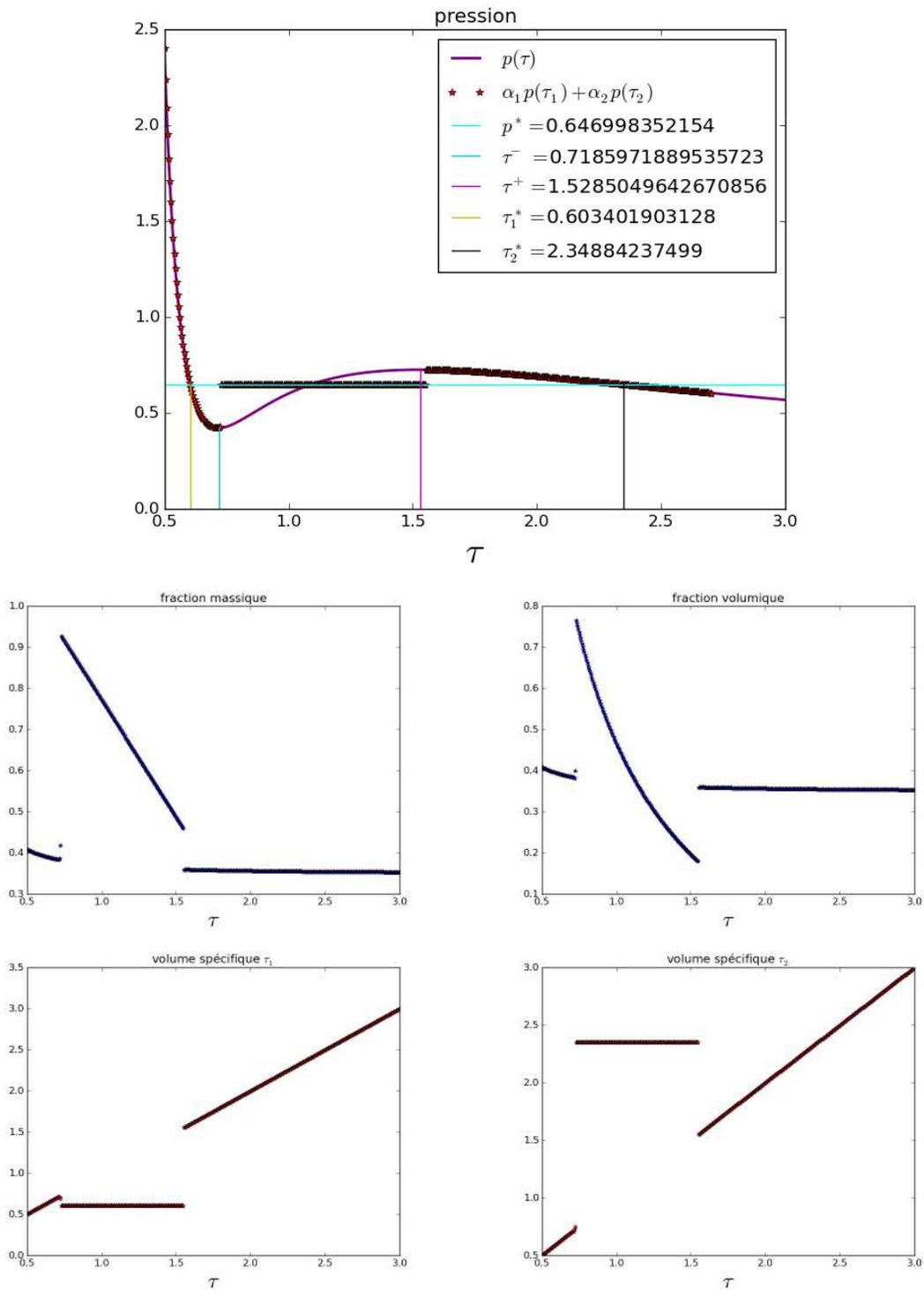


FIGURE 5.27 – Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans tout le domaine. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l’intervalle $[0.5, 3]$. La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^3$. Elle coïncide avec la plupart des branches admissibles de la pression de van der Waals et aussi avec avec la ligne de Maxwell en zone spinodale.

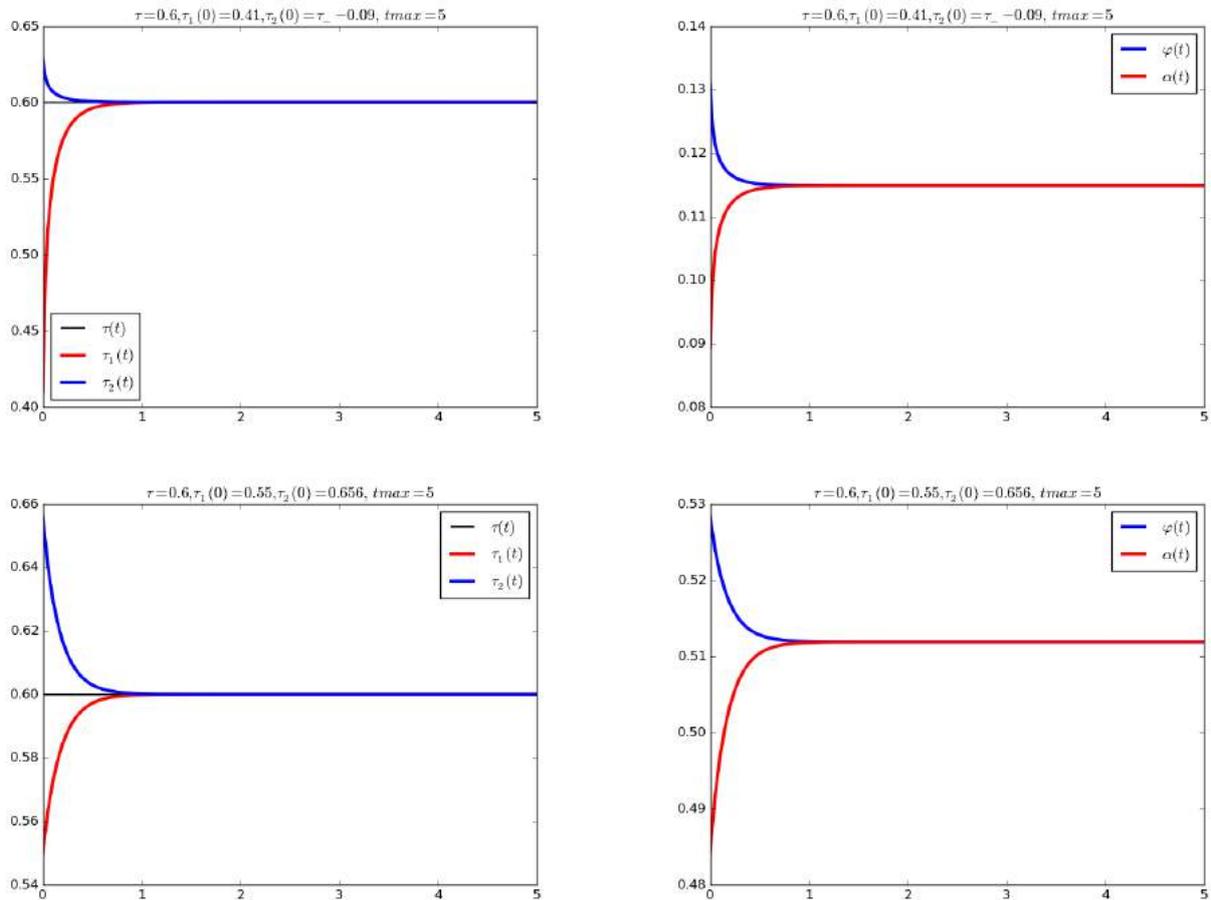


FIGURE 5.28 – Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone liquide pure. Ces figures illustrent l'évolution des volumes τ_1 , τ_2 , α et φ en fonction du temps pour un temps final très petit $tmax = 5$. Les deux figures en haut correspondent à la donnée initiale $\tau(0) = 0.6$, $\tau_1(0) = 0.41$ et $\tau_2(0) = \tau_- - 0.09$. Les figures du bas représentent la même chose mais pour une donnée $\tau(0) = 0.6$, $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.656$. Pour ces données initiales, l'unique équilibre est défini par l'égalité des fractions et volumes spécifiques.

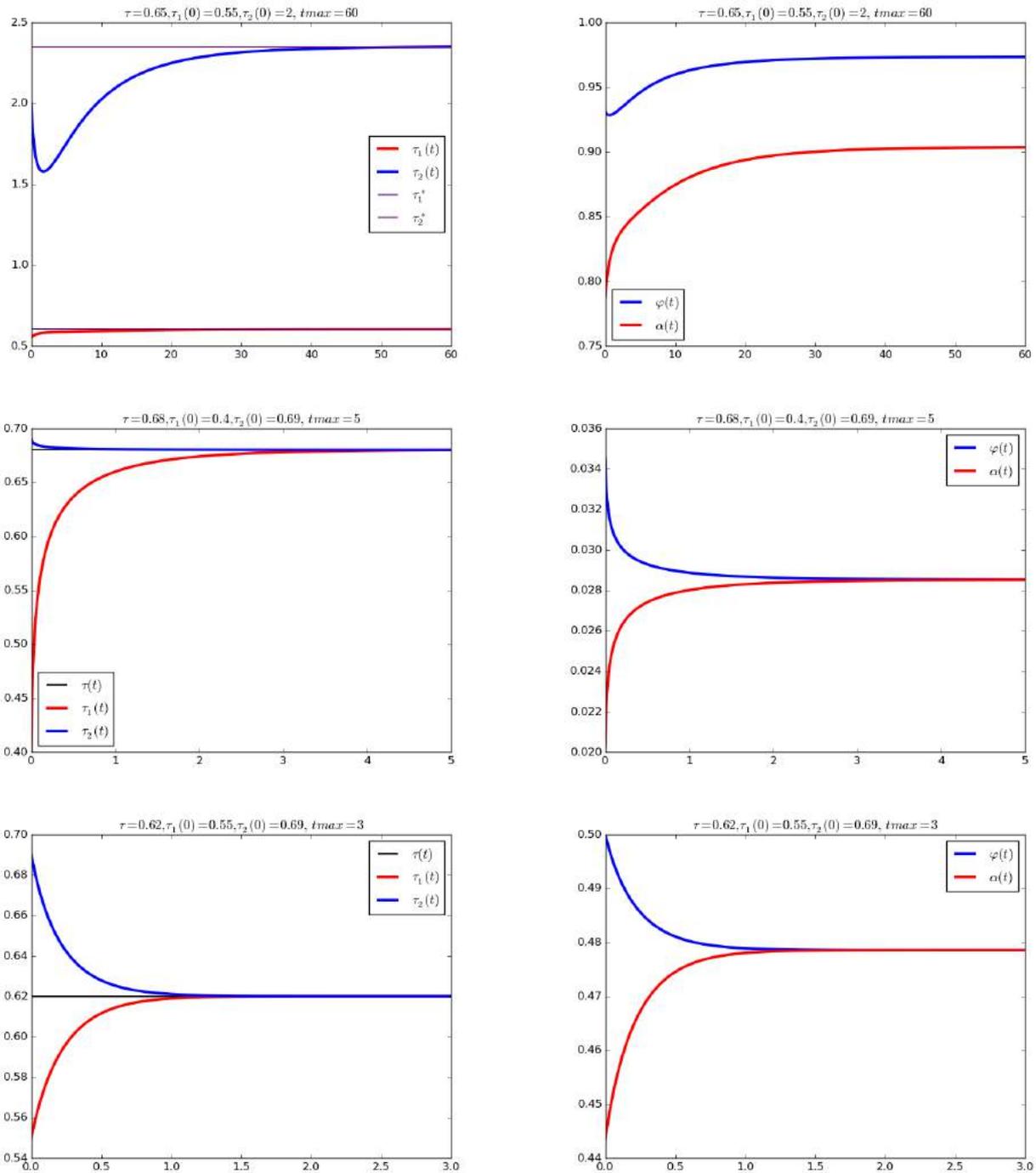


FIGURE 5.29 – Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Pour n’importe quelle perturbation dedans la phase liquide les solutions convergent vers l’équilibre défini par $\alpha = \varphi$ qui correspond à $\tau_1 = \tau = \tau_2$ ce qui est illustré dans les 4 figures en bas. Les deux premières figures montrent que pour une perturbation plus efficace à l’extérieur de la zone liquide, la solution converge l’équilibre (α^*, φ^*) défini par le couple (τ_1^*, τ_2^*) .

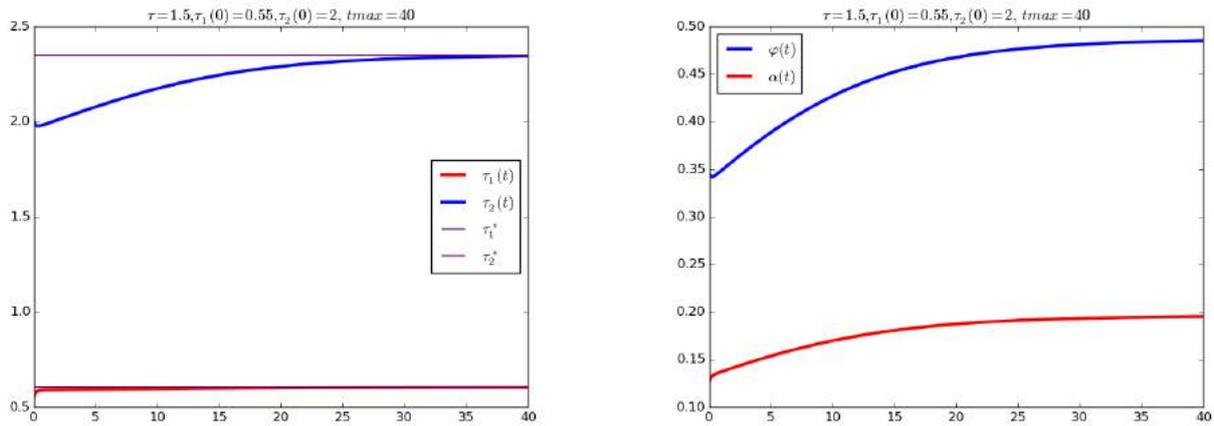


FIGURE 5.30 – Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone spinodale. Les perturbations de $\tau = 1.5$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 2$. La figure en haut à gauche montre l'évolution de τ_1 et τ_2 et $\Delta\tau$ en fonction du temps pour un temps final $t_{max} = 110$ dont le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 tend vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers une valeur comprise entre 0 et 1 dans la figure à droite.

Analyse des résultats numériques obtenus pour le système dynamique (5.43). À travers les figures, 5.28-5.29-5.30, on a observé numériquement la convergence en temps du vecteur $(\alpha, \varphi)^t$ solution du système (5.43) selon la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0); \tau)$. Ceci a été en accord à ce qui a été montré dans le théorème 41. Ce système possède une propriété intéressante : les phases pures ne sont pas identifiées par $\varphi = 0$ ou $\varphi = 1$ mais par $\varphi = \alpha$. Finalement, comme on a aussi pris les mêmes cas tests effectués pour les deux systèmes dynamiques (5.25) et (5.34), on a constaté que le système dynamique en fractions est le plus rapide parmi les trois, avec un faible temps de calcul.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a considéré un mélange isotherme de deux sous-systèmes décrits par la même énergie libre de van der Waals et constituant un même fluide. L'équilibre thermodynamique du mélange est donné par un problème de minimisation sous les contraintes de conservation de masse et non miscibilité. Dans un premier temps, on a étudié les équilibres de ce problème de minimisation (5.1) sous les contraintes (5.2)-(5.3). Les minimiseurs sont les états de liquide et vapeur purs, stables, métastables et les états inadmissibles de la zone spinodale, et les états de coexistence qui vérifient l'égalité de pression et potentiel chimique. Étant donné que cette caractérisation n'est pas suffisante pour caractériser un état métastable à l'équilibre thermodynamique, on a introduit la dépendance du temps pour arriver à une caractérisation dynamique. Pour cela on a présenté une manière de construire un tel système dynamique. On impose que le système dissipe l'énergie du mélange donnée par (5.17) et que ses équilibres ne sont que les états purs (stables et métastables) et l'état de coexistence défini par la proposition 32.

Divers choix de variables peut être traités pour créer le système dynamique répondant à nos vœux. Dans le présent travail, on a illustré trois différents choix : un premier en (τ_1, τ_2) , un deuxième en $(\varphi := \varphi_1, \Delta\tau := \tau_2 - \tau_1)$ et un troisième en fractions $(\alpha_1 := \alpha, \varphi := \varphi_1)$. Le premier est une adaptation de celui introduit dans [JM16]. Le dernier semble être retrouvé dans des systèmes d'équations aux dérivées partielles diphasiques homogènes avec une différence que dans cette dernière description les phases pures sont décrites par $\alpha = \varphi = 0$ ou $\alpha = \varphi = 1$. On en étudiera le couplage à de tels systèmes d'EDP dans la dernière partie. Par une technique de stabilité de Lyapunov, on a étudié les différents bassins d'attractions correspondants à chaque

équilibre pour chaque système dynamique. Pour chacun des trois systèmes dynamiques, on observe que l'indice $i = 1$ ou $i = 2$ n'indique pas la nature de la phase (liquide ou vapeur) mais décrit le sous-système 1 ou 2. Par exemple, le fait que $\varphi = 0$ ne signifie pas l'absence de la phase liquide mais que la phase liquide est à l'équilibre.

Le système dynamique en fractions de masse et de volume (5.43) permet de récupérer tous les états possibles, même les états de phase pure. Celles-ci sont identifiées par l'égalité des fractions massiques et volumiques comprises entre 0 et 1 strictement ce qui n'est pas comme les systèmes diphasiques habituels, où on a $\alpha = \varphi = 0$ ou $\alpha = \varphi = 1$. Le calcul de la pression asymptotique de mélange, lorsque l'on considère un volume initial $\tau(0)$ qui parcourt l'intervalle $]0.4, 3[$, permet de retrouver toutes les branches admissibles de la pression isotherme de van der Waals, voir figure 5.27.

Finalement, on a réalisé des simulations numériques sous *Python* pour illustrer les différents états d'équilibres et leur bassins d'attractions associés. La technique est toujours la même : on initialise chaque système dynamique et on laisse le système dynamique évoluer jusqu'à atteindre l'équilibre asymptotique après un certain temps. On a constaté que le système dynamique (5.25) en (τ_1, τ_2) converge plus lentement que le système (5.34) en $(\varphi, \Delta\tau)$ et celui (5.43) en (α, φ) . Le système (5.43) est le meilleur des trois systèmes en terme de temps de convergence.

Dans le chapitre suivant, on étend la construction de systèmes dynamiques en tenant compte de l'évolution de la température.

Modélisation avec changement de température

6.1 Introduction

Dans le chapitre précédent on a étudié un problème de minimisation isotherme sous contraintes de conservation de masse et de non miscibilité. Dans ce chapitre, on fait l'extension au cas non isotherme tout en considérant la variation de la température.

L'étude réalisée dans le présent chapitre est faite avec l'entropie de van der Waals s donnée par

$$s(\tau, e) = C_v \ln\left(\frac{a}{\tau} + e\right) + R \ln(\tau - b) + s_0, \quad (6.1)$$

On rappelle son domaine de définition D_s donné par

$$D_s := \{(\tau, e) \in \mathbb{R}^2 \text{ tel que } \tau \in]b, \infty[\text{ et } e > \frac{-a}{\tau}\} \quad (6.2)$$

avec a et b les constantes relatives à l'entropie de van der Waals. On note aussi que cette équation d'état s vérifie la propriété suivante

$$\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} < 0. \quad (6.3)$$

Les autres propriétés de cette loi sont étudiées dans la partie loi d'état de van der Waals décrite dans le chapitre 3.

On s'intéresse alors au problème d'optimisation suivant

$$\mathfrak{s}(\tau, e) = \sup_{\tau_i \geq 0, \varphi_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^I \varphi_i s(\tau_i, e_i) \right\}, \quad (6.4)$$

sous les contraintes

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^I \varphi_i = 1, \\ \sum_{i=1}^I \varphi_i \tau_i = \tau, \\ \sum_{i=1}^I \varphi_i e_i = e, \end{cases} \quad (6.5)$$

avec $\varphi_i = \frac{M_i}{M} \in [0, 1]$ la fraction massique, $\tau_i = \frac{V_i}{M_i} \geq 0$ le volume spécifique et $e_i = \frac{E_i}{M_i}$ l'énergie spécifique de chaque sous-système $i = 1, 2$.

On rappelle que la première contrainte décrit la conservation de la masse, la troisième décrit la conservation de l'énergie alors que celle portée sur les volumes spécifiques représente la non-miscibilité ainsi que l'absence de vide.

Tout au long de ce chapitre, on se donne l'hypothèse suivante

$$\tau_1 \neq \tau_2, \quad e_1 \neq e_2, \quad (\tau, e) \in [\min(\tau_1, \tau_2), \max(\tau_1, \tau_2)] \times [\min(e_1, e_2), \max(e_1, e_2)]. \quad (6.6)$$

Par une technique de multiplicateurs de Lagrange, on étudie les différents équilibres possibles. Ensuite, on donne une caractérisation géométrique des états de coexistence avec ce qu'on appelle le plan bitangent, technique utilisée dans [FKA12, Jao01, CCJK06].

Dans le cadre d'atteindre les états métastables, on présente deux systèmes dynamiques dus aux deux choix de variables différents. On abordera l'étude théorique qui présente des difficultés liées au fait que dans cette représentation non isotherme on travaille avec l'entropie comme équation d'état à deux variables et qui n'est pas toujours concave.

Finalement, des résultats numériques réalisés sous *Python* seront envisagés.

Remarque 17. Tout au long de ce chapitre, on ne donne aucune contrainte de positivité de l'énergie e .

6.2 Étude du problème d'optimisation

Dans cette partie, on étudie le problème de maximisation (6.4) sous les contraintes (6.5) ce qui va permettre de caractériser les différents états d'équilibre associés.

On a déjà vu dans le chapitre 4 que sous l'hypothèse (6.3), le nombre de phases maximale atteignable à l'équilibre thermodynamique est limité à deux. Ainsi, le problème (6.4) s'écrit comme suit

$$\mathfrak{s}(\tau, e) = \sup_{\tau_i > b, \varphi_i \geq 0} \left\{ \sum_{i=1}^2 \varphi_i s(\tau_i, e_i) \right\}, \quad (6.7)$$

sous les contraintes

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^2 \varphi_i = 1, \\ \sum_{i=1}^2 \varphi_i \tau_i = \tau, \\ \sum_{i=1}^2 \varphi_i e_i = e. \end{cases} \quad (6.8)$$

On cherche à déterminer les états d'équilibre qui maximisent l'entropie \tilde{S} définie par :

$$\begin{aligned} \tilde{S} : [0, 1] \times [0, 1] \times]b, +\infty[\times]b, +\infty[\times \mathbb{R} \times \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{R} \\ (\varphi_1, \varphi_2, \tau_1, \tau_2, e_1, e_2) &\mapsto \varphi_1 s(\tau_1, e_1) + \varphi_2 s(\tau_2, e_2) \end{aligned} \quad (6.9)$$

sous (6.8).

Comme il s'agit d'un problème de maximisation sous contraintes, on se sert alors d'une technique de multiplicateurs de Lagrange.

On définit alors la fonction de Lagrange notée L par

$$L(\lambda_\varphi, \lambda_\tau, \lambda_s, x) = \tilde{S}(x) + \lambda_\varphi \beta_1(x) + \lambda_\tau \beta_2(x) + \lambda_s \beta_3(x),$$

où $\lambda_\varphi, \lambda_\tau, \lambda_s \in \mathbb{R}$, $x = (\varphi_1, \varphi_2, \tau_1, \tau_2, e_1, e_2)$ et

$$\begin{cases} \beta_1(x) = \varphi_1 + \varphi_2 - 1, \\ \beta_2(x) = \varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 - \tau, \\ \beta_3(x) = \varphi_1 e_1 + \varphi_2 e_2 - e. \end{cases}$$

On note d'abord que la fonction \tilde{S} est de classe C^1 , de plus les contraintes (6.8) sont affines, donc il existe $\lambda_\varphi, \lambda_\tau, \lambda_e \in \mathbb{R}$ des multiplicateurs de Lagrange tels que $\nabla L = 0$, autrement dit

$$s(\tau_1, e_1) + \lambda_\varphi + \lambda_\tau \tau_1 + \lambda_e e_1 = 0, \quad (6.10a)$$

$$s(\tau_2, e_2) + \lambda_\varphi + \lambda_\tau \tau_2 + \lambda_e e_2 = 0, \quad (6.10b)$$

$$\varphi_1 \frac{\partial s}{\partial \tau_1}(\tau_1, e_1) + \varphi_1 \lambda_\tau = 0, \quad (6.10c)$$

$$\varphi_2 \frac{\partial s}{\partial \tau_2}(\tau_2, e_2) + \varphi_2 \lambda_\tau = 0, \quad (6.10d)$$

$$\varphi_1 \frac{\partial s}{\partial e_1}(\tau_1, e_1) + \varphi_1 \lambda_e = 0, \quad (6.10e)$$

$$\varphi_2 \frac{\partial s}{\partial e_2}(\tau_2, e_2) + \varphi_2 \lambda_e = 0. \quad (6.10f)$$

Le théorème suivant montre qu'il existe deux types d'équilibre maximisant l'entropie \tilde{S} .

Proposition 42. *Sous l'hypothèse (6.6), les états d'équilibre sont*

1. **états de liquide ou gaz purs :** $\varphi_1 = 0$ ou $\varphi_2 = 0$, avec $\tau_2 = \tau$, $\tau_1 < \tau$ arbitraire et $e_2 = e$, $e_1 < e$ arbitraire ou $\tau_1 = \tau$, $\tau_2 > \tau$ arbitraire et $e_1 = e$, $e_2 > e$ arbitraire.
2. **États de coexistence :** $\varphi_1 \varphi_2 \neq 0$, on a l'existence du quadruplet $(\tau_1, \tau_2, e_1, e_2)$ satisfaisant

$$\begin{cases} p(\tau_1, e_1) = p(\tau_2, e_2), \\ \mu(\tau_1, e_1) = \mu(\tau_2, e_2), \\ T(\tau_1, e_1) = T(\tau_2, e_2). \end{cases} \quad (6.11)$$

Démonstration. Le cas $\varphi_1 = 0$ correspond à avoir $\tau_2 = \tau$ avec $e_2 = e$ ce qui veut dire la présence d'une seule phase. De même pour le cas $\varphi_2 = 0$ indique la présence d'une seule phase.

Maintenant supposons que $\varphi_1 \varphi_2 \neq 0$, en combinant les relations (6.10c) et (6.10d), on obtient

$$\lambda_\tau = -\frac{\partial s}{\partial \tau_1}(\tau_1, e_1) = -\frac{\partial s}{\partial \tau_2}(\tau_2, e_2),$$

en utilisant les propriétés de l'entropie s données par les relations (3.25), on obtient

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

De même, en utilisant les relations (6.10e) et (6.10f) on obtient l'égalité de températures

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}.$$

Finalement, la combinaison des relations (6.10a) et (6.10b) avec l'identité de Gibbs en intensif (3.26) on obtient

$$\lambda_\varphi = -s_1 - \lambda_\tau \tau_1 - \lambda_e e_1 = -s_2 - \lambda_\tau \tau_2 - \lambda_e e_2,$$

ce qui donne

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}.$$

□

À l'équilibre thermodynamique, lorsque les deux phases sont présentes, le système est caractérisé par l'égalité des pressions, des potentiels chimiques et des températures.

Théorème 43. Fixons (τ, e) . Si $\varphi_1\varphi_2 \neq 0$, alors les propriétés suivantes sont équivalentes et définissent uniquement les couples $\tau_1^* \neq \tau_2^*$ et $e_1^* \neq e_2^*$ vérifiant les propriétés suivantes :

1. Le système est caractérisé par

$$\begin{aligned} p(\tau_1^*, e_1^*) &= p(\tau_2^*, e_2^*) \\ \mu(\tau_1^*, e_1^*) &= \mu(\tau_2^*, e_2^*) \\ T(\tau_1^*, e_1^*) &= T(\tau_2^*, e_2^*) \end{aligned}$$

2. Soit Σ la surface définie par le graphe $\{(\tau, e) \mapsto s(\tau, e)\}$ dans le plan $((\tau, e), s)$. Alors, il existe un unique plan tangent à la surface Σ aux points (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) . Un tel plan est dit plan bitangent.

3. $s(\tau_2^*, e_2^*) - s(\tau_1^*, e_1^*) = \frac{p^*}{T^*}(\tau_2^* - \tau_1^*) + \frac{1}{T^*}(e_2^* - e_1^*)$, où on note $p^* = p(\tau_1^*, e_1^*) = p(\tau_2^*, e_2^*)$ et $T^* = T(\tau_1^*, e_1^*) = T(\tau_2^*, e_2^*)$.

Démonstration. D'abord, on montre l'existence du quadruplet $(\tau_1^*, e_1^*, \tau_2^*, e_2^*)$ caractérisé par la proposition 42. L'ensemble des contraintes sur lequel on maximise l'entropie s de van der Waals est un compact dans \mathbb{R}^4 .

Montrons maintenant l'existence du plan bitangent. Soit P_i $i = 1, 2$ le plan tangent à la surface Σ aux points $((\tau_i^*, e_i^*), s_i^*)$ dans l'espace $((\tau, e), s)$. Il suffit de montrer que P_1 et P_2 sont les mêmes. L'équation de P_1 est donnée par

$$z = s(\tau_1^*, e_1^*) + \frac{\partial s}{\partial \tau}(\tau_1^*, e_1^*)(\tau - \tau_1^*) + \frac{\partial s}{\partial e}(\tau_1^*, e_1^*)(e - e_1^*).$$

En utilisant ensuite les relations intensives (3.25), on obtient

$$z = \frac{p(\tau_1^*, e_1^*)}{T(\tau_1^*, e_1^*)} \tau + \frac{1}{T(\tau_1^*, e_1^*)} e + s(\tau_1^*, e_1^*) - \frac{p(\tau_1^*, e_1^*)}{T(\tau_1^*, e_1^*)} \tau_1^* - \frac{1}{T(\tau_1^*, e_1^*)} e_1^*.$$

En utilisant de nouveau les expressions de dérivées partielles de l'entropie s données par (3.25) et la relation de Gibbs intensive (3.26), on obtient l'équation du plan P_1

$$P_1 : \quad z = \frac{p(\tau_1^*, e_1^*)}{T(\tau_1^*, e_1^*)} \tau + \frac{1}{T(\tau_1^*, e_1^*)} e - \frac{\mu(\tau_1^*, e_1^*)}{T(\tau_1^*, e_1^*)}.$$

De la même manière, on obtient l'équation du plan P_2 :

$$P_2 : \quad z = \frac{p(\tau_2^*, e_2^*)}{T(\tau_2^*, e_2^*)} \tau + \frac{1}{T(\tau_2^*, e_2^*)} e - \frac{\mu(\tau_2^*, e_2^*)}{T(\tau_2^*, e_2^*)}.$$

De plus, comme (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) vérifient

$$\frac{p(\tau_1^*, e_1^*)}{T(\tau_1^*, e_1^*)} = \frac{p(\tau_2^*, e_2^*)}{T(\tau_2^*, e_2^*)}, \quad \frac{1}{T(\tau_1^*, e_1^*)} = \frac{1}{T(\tau_2^*, e_2^*)}, \quad \frac{\mu(\tau_1^*, e_1^*)}{T(\tau_1^*, e_1^*)} = \frac{\mu(\tau_2^*, e_2^*)}{T(\tau_2^*, e_2^*)},$$

on obtient $P_1 = P_2$.

D'autre part, l'expression de $s(\tau_2^*, e_2^*) - s(\tau_1^*, e_1^*)$ s'obtient immédiatement grâce à l'équation du plan bitangent défini ci-dessus.

Afin de prouver l'unicité de $(\tau_1^*, e_1^*, \tau_2^*, e_2^*)$, on rappelle d'abord que l'entropie de van der Waals s n'est pas une fonction concave sur tout le domaine D_s mais au contraire elle change de concavité dans la zone dite

spinodale. De plus, on veut les états admissibles sur lesquels l'entropie s atteint son maximum à l'équilibre thermodynamique, donc $(\tau_1^*, e_1^*, \tau_2^*, e_2^*)$ va être dans une région où s est une fonction strictement concave. Par suite, on peut supposer sans perte de généralités que le problème de maximisation (6.7)-(6.8) peut être représenté par

$$\sigma_1(\tau, e) = \sup_{\tau_i \geq 0, \varphi_i \geq 0, e_i} \{ \varphi_1 s_c(\tau_1, e_1) + \varphi_2 s_c(\tau_2, e_2) \},$$

sous les hypothèses

$$\begin{cases} \varphi_1 + \varphi_2 = 1, \\ \varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 = \tau, \\ \varphi_1 e_1 + \varphi_2 e_2 = e. \end{cases}$$

où la fonction s est remplacée par s_c strictement concave telle que $s_c = s$ en dehors de la zone spinodale. Ceci montre l'unicité de (τ_i^*, e_i^*) $i = 1, 2$. □

On note que le cas où l'on considère deux fonctions d'états strictement concaves s_1 et s_2 est prouvé dans [FKA12, Fac08].

Remarque 18. D'après le théorème 43, si $\varphi_1 \varphi_2 \neq 0$ alors les points étoilés $(\tau_1^*, e_1^*), (\tau_2^*, e_2^*)$ tels que $\tau_1^* \neq \tau_2^*$ et $e_1^* \neq e_2^*$ sont définis tels que les propriétés suivantes sont vérifiées

$$\begin{cases} p(\tau_1^*, e_1^*) = p(\tau_2^*, e_2^*), \\ \mu(\tau_1^*, e_1^*) = \mu(\tau_2^*, e_2^*), \\ T(\tau_1^*, e_1^*) = T(\tau_2^*, e_2^*), \\ \tau = \varphi \tau_1^* + (1 - \varphi) \tau_2^*, \\ e = \varphi e_1^* + (1 - \varphi) e_2^*. \end{cases} \quad (6.12)$$

Si de plus l'équilibre thermodynamique se passe à la température critique T_c , alors les deux points (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) seront réduits à l'unique point critique (τ_c, e_c) .

Dans la suite, on désigne par G l'ensemble de tous les points $(\tau_1^*, e_1^*), (\tau_2^*, e_2^*)$ solutions du problème (6.12) pour tout $(\tau, e) \in D_s$. Pour des raisons de simplifications, on représente G comme suit :

$$G := G_1 \cup G_2 \quad (6.13)$$

où on prend par convention $G_1 : \{(\tau_1^*, e_1^*)\}$ et $G_2 : \{(\tau_2^*, e_2^*)\}$.

Remarque 19. Soit $(\tau, e) \in D_s$ fixe. Si $(\tau_1^*, e_1^*), (\tau_2^*, e_2^*)$ sont solutions de

$$\begin{cases} p(\tau_1^*, e_1^*) = p(\tau_2^*, e_2^*) = p^*, \\ \mu(\tau_1^*, e_1^*) = \mu(\tau_2^*, e_2^*) = \mu^*, \\ T(\tau_1^*, e_1^*) = T(\tau_2^*, e_2^*) = T^*, \\ \frac{\tau - \tau_2^*}{\tau_1^* - \tau_2^*} = \frac{e - e_2^*}{e_1^* - e_2^*}, \end{cases} \quad (6.14)$$

avec les expressions de p, μ , et T données par (3.70)-(3.72)-(3.71), alors $(\tau_1^*, e_1^*), (\tau_2^*, e_2^*)$ sont solutions de

$$\begin{cases} p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*), \\ \mu(\tau_1^*) = \mu(\tau_2^*), \\ e_1^* = C_v T^* - \frac{a}{\tau_1^*}, \\ e_2^* = C_v T^* - \frac{a}{\tau_2^*}, \end{cases} \quad (6.15)$$

où dans ce cas p et μ sont la pression et le potentiel chimique isothermes de l'équation d'état de van der Waals données par (3.39)-(3.42) respectivement à la température T^* qui intervient dans ce cas comme un paramètre dans les équations (3.39)-(3.42). Par suite, on peut dire que l'ensemble de tous les points $G := \{(\tau_1^*, e_1^*), (\tau_2^*, e_2^*)\} = \{(\tau_1^*, e_1^*)\} \cup \{(\tau_2^*, e_2^*)\}$ solutions du problème (6.14) pour tout $(\tau, e) \in D_s$ coïncide dans le plan (τ, e) avec l'ensemble de tous les points de Maxwell $(\tau_1^*, \tau_2^*, e_1^*, e_2^*)$ solutions des deux premières équations du système (6.15) pour toute température $T < T_c$.

On note finalement que la dernière équation du système (6.14) est obtenue en combinant les deux dernières du système (6.12).

Definition 44. On dit que deux points $(\tau_1, e_1), (\tau_2, e_2) \in D_s$ constituent une décomposition admissible du système thermodynamique décrit par le point (τ, e) s'ils le décomposent en deux sous systèmes 1 et 2 tel que les contraintes données par (6.8) soient vérifiées.

Remarque 20. La définition 44 permet d'avoir la caractérisation géométrique suivante : *Deux états (τ_1, e_1) et (τ_2, e_2) constituent une décomposition admissible du système thermodynamique décrit par (τ, e) si et seulement si les trois points $O_1 := (\tau_1, e_1)$, $O_2 := (\tau_2, e_2)$ et $O := (\tau, e)$ sont alignés dans le plan (τ, e) .* Néanmoins, comme le domaine de définition de l'entropie s n'est pas convexe alors le segment $[(\tau_1, e_1), (\tau_2, e_2)]$ avec les (τ_i, e_i) obéissant à la définition 44 n'est pas nécessairement inclus dans le domaine D_s . Ceci veut dire qu'il peut contenir des points ayant des températures négatives ce qui n'est pas physiquement admissible.

Avant d'aborder l'étude des systèmes dynamiques, il est très important de rappeler la représentation des états stables, métastables et instables dans le plan (τ, e) . Pour cela, on rappelle d'abord la définition de la fonction g établie dans le chapitre 3 et qui est liée à la stabilité mécanique. Cette fonction g est exprimée par

$$g(\tau) = \frac{2aC_v(\tau - b)^2}{R\tau^3} - \frac{a}{\tau}, \quad \forall \tau \in (0, +\infty). \quad (6.16)$$

On rappelle que la matrice Hessienne de l'entropie de van der Waals s n'est pas inversible sur l'ensemble :

$$O = \{(\tau, e) \in D_s; e = g(\tau)\}.$$

Pour éclaircir les idées, on considère la lecture dans le plan (τ, e) en utilisant le graphique 6.1. On rappelle que pour obtenir ce graphique, on trace numériquement un ensemble de points de l'ensemble G donnée par l'expression (6.13). Cette résolution numérique implicite du système (6.12) est réalisée sous *Python* pour des différents valeurs de (τ, e) en utilisant la routine *fsolve*. Ainsi, suivant le graphique 6.1, les points en vert foncé à droite représentent l'ensemble G_2 alors que ceux à gauche en rouge représentent l'ensemble G_1 .

On illustre en noir l'allure de trois courbes isothermes dans le plan (τ, e) pour trois différentes températures : critique, sous critique et sur critique. La courbe de l'équation $e = g(\tau)$ est représentée par la courbe en bleu.

Comme l'entropie de van der Waals s est définie pour tout (τ, e) tel que $e > \frac{-a}{\tau}$, on trace alors en violet

pointillé l'hyperbole d'équation $e = \frac{-a}{\tau}$ pour tout $\tau > b$ dans le plan (τ, e) .

On définit maintenant l'application g^* qui à chaque τ associe un point de l'ensemble des points étoilés $G_1 \cup G_2$,

$$g^* : \tau \rightarrow g^*(\tau) \text{ telle que } (\tau, g^*(\tau)) \in G_1 \cup G_2. \quad (6.17)$$

On désigne par Z_s, Z_i et Z_m respectivement les zones stable, spinodale et métastable

$$Z_s := \{(\tau, e) \in D_s; e > g^*(\tau)\}, \quad (6.18)$$

$$Z_i := \{(\tau, e) \in D_s; e < g(\tau)\}, \quad (6.19)$$

$$Z_m := \{(\tau, e) \in D_s; g(\tau) < e < g^*(\tau)\}. \quad (6.20)$$

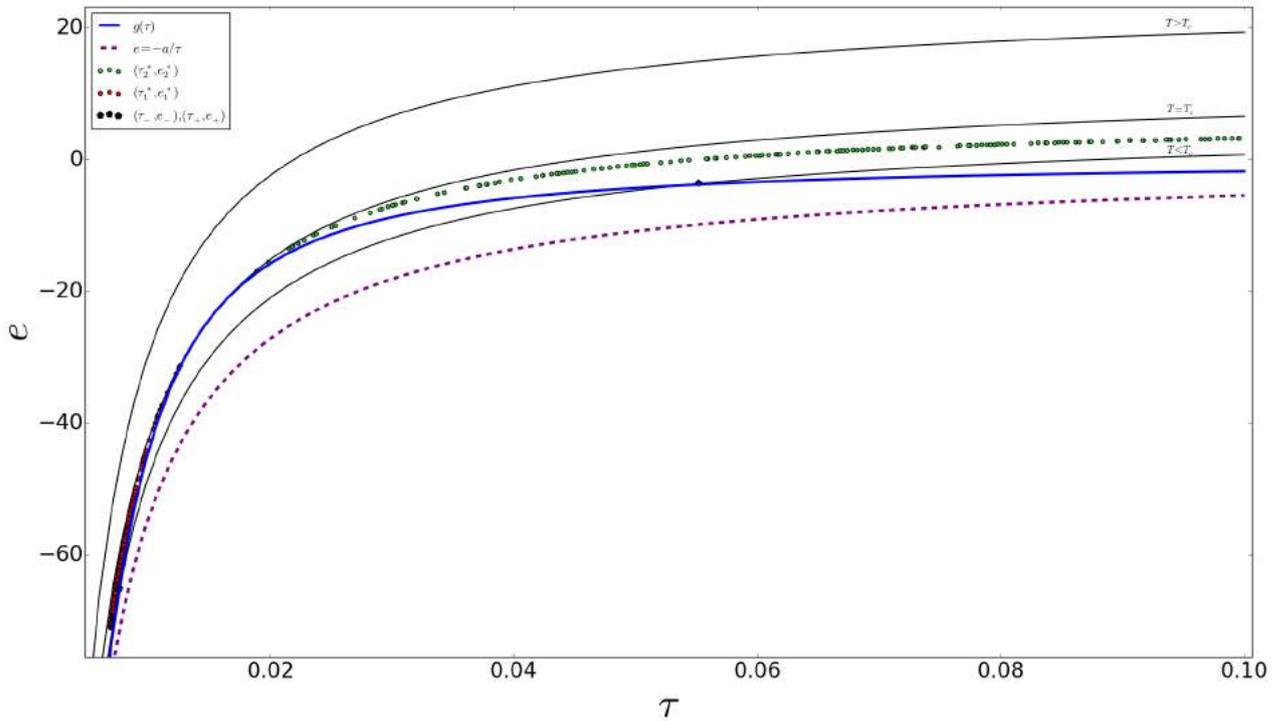


FIGURE 6.1 – Représentation des zones stable, métastable et spinodale dans le plan (τ, e) avec $a = 0.544 \text{ Pa.m}^6$, $b = 0.005 \text{ m}^3$, $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{k}^{-1}$ et $C_v = 3.1$.

Suivant la figure 6.1, la zone spinodale Z_i est située entre la courbe bleue d'équation $e = g(\tau)$ et l'hyperbole en violet pointillé. On identifie la zone métastable Z_m par l'ensemble des points situés entre la courbe bleue et le graphe de G représentant les états étoilés. Finalement, la zone stable Z_s est située au dessus de l'ensemble G .

6.3 Systèmes dynamiques

Le but de cette section est d'introduire la dépendance en temps pour créer un système dynamique capable d'avoir une caractérisation dynamique pour atteindre les états métastables. Le système est maintenant décrit par le volume spécifique total τ , l'énergie interne e et un vecteur $r \in \mathbb{R}^3$ de variables de notre choix.

On conserve la variation du volume spécifique total τ et de l'énergie interne e en fonction du temps ce qui n'est pas vrai pour le vecteur r qui est une fonction du temps.

On veut construire un système dynamique de la forme

$$\dot{r}(t) = Q(r(t)) \quad (6.21)$$

tel que ce dernier a comme propriétés

1. Faire croître en temps l'entropie définie par :

$$S(r; \tau, e) = \varphi(r)s(\tau_1(r), e_1(r)) + (1 - \varphi(r))s(\tau_2(r), e_2(r)), \quad (6.22)$$

sous les contraintes (6.8). C'est-à-dire un système qui vérifie $\dot{S}(r(t)) \geq 0, \forall t \geq 0$.

2. Les équilibres définis par $Q(r) = 0$ coïncident avec les équilibres du problème de maximisation (6.7) représentés dans la proposition 42. Autrement dit, ses équilibres sont les phases pures (stables et métastables) et les états de mélange.

Dans les parties suivantes, on va détailler la construction pour des systèmes dynamiques suivant deux choix du vecteur r .

Pour chaque système dynamique, on va étudier les équilibres et leur bassins d'attraction grâce à une technique de stabilité de Lyapunov.

Avant de traiter les choix possibles de vecteur r , on va présenter les contraintes qui nous permettent de définir le choix des variables qui maximisent l'entropie dans le temps.

Pour (τ, e) fixe, les contraintes de maximisation sont décrites par les trois équations :

$$\begin{cases} \varphi_1 + \varphi_2 = 1, \\ \varphi_1 \tau_1 + \varphi_2 \tau_2 = \tau, \\ \varphi_1 e_1 + \varphi_2 e_2 = e, \end{cases}$$

et les 6 variables $\varphi_1, \varphi_2, \tau_1, \tau_2, e_1$ et e_2 . Ainsi le degré de liberté $6 - 3 = 3$ ce qui veut dire que trois variables soient représentées en fonction des 3 autres. Cette relation est donnée par :

$$\frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{e - e_1}{e_2 - e_1}. \quad (6.23)$$

Donc, il suffit de réduire les variables de 6 à 3. Dans la suite, on va fixer (τ, e) .

6.3.1 Un système dynamique en fractions (α, φ, ξ)

Pour (τ, e) fixé, on prend $r = \begin{pmatrix} \alpha \\ \varphi \\ \xi \end{pmatrix}$ comme choix de variables d'états avec $\alpha = \frac{V_1}{V}$, $\varphi = \frac{M_1}{M}$ et $\xi = \frac{E_1}{E}$

la fraction volumique, massique et énergétique respectivement du sous-système 1.

On rappelle de plus, que toutes ces variables dépendent du temps t et α, φ appartiennent à l'intervalle $[0, 1]$ par contre ξ n'est pas nécessairement compris entre 0 et 1 si les énergies ne sont pas positives. Ce choix de variables est déjà utilisé dans des systèmes compressibles homogènes diphasiques chez [HS06, FKA12, Hur17] mais on note que dans cette description bi-fluide les phases pures sont identifiées par $\alpha = \varphi = 0$ ou $\alpha = \varphi = 1$. En effet, on s'intéresse à ce choix de variables qui va nous permettre dans la suite de construire un système d'équations aux dérivées partielles avec lequel les fractions seront transportées.

Avec ce choix de variables, et pour (τ, e) fixé, les volumes et énergies spécifiques de chaque phase 1 et 2 sont alors exprimés en fonction des trois fractions comme suit :

$$\begin{aligned} \tau_1(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{\alpha \tau}{\varphi}, \\ \tau_2(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{(1 - \alpha) \tau}{1 - \varphi}, \\ e_1(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{\xi e}{\varphi}, \\ e_2(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{(1 - \xi) e}{1 - \varphi} \end{aligned} \quad (6.24)$$

Pour (τ, e) fixé, on cherche un système dynamique en fonction du vecteur de variables d'états r et on demande à ce qu'il maximise l'entropie définie par :

$$S(\alpha, \varphi, \xi; \tau, e) = \varphi s\left(\frac{\alpha \tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi}\right) + (1 - \varphi) s\left(\frac{(1 - \alpha) \tau}{1 - \varphi}, \frac{(1 - \xi) e}{1 - \varphi}\right), \quad (6.25)$$

Considérons le système dynamique :

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \alpha(1 - \alpha) \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} \right), \\ \dot{\varphi} = \varphi(1 - \varphi) \left(\frac{\mu(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{\mu(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right), \\ \dot{\xi} = e \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)} \right), \end{cases} \quad (6.26)$$

où les τ_1, τ_2, e_1 et e_2 sont définies par (6.24) et vérifiant la relation (6.23).

Proposition 45. *Le système (6.26) satisfait les propriétés suivantes :*

1. $\dot{S}(r(t)) \geq 0$.
2. Si $(\alpha(0), \varphi(0)) \in]0, 1[$ alors $(\alpha(t), \varphi(t)) \in]0, 1[\forall t$.
3. Les équilibres du système (6.26) sont les états de phases pures définis par $\varphi = \alpha = \xi$ ou les états de coexistence vérifiant le système (6.12).

Démonstration. 1. On a besoin d'abord de calculer le gradient de S . Pour cela, il faut calculer $\partial_\alpha S(\alpha, \varphi, \xi)$, $\partial_\varphi S(\alpha, \varphi, \xi)$ et $\partial_\xi S(\alpha, \varphi, \xi)$. On a :

$$\begin{aligned} \partial_\alpha S(\alpha, \varphi, \xi) &= \varphi \left(\frac{\tau}{\varphi} \right) \partial_\tau s \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi} \right) - (1 - \varphi) \frac{\tau}{(1 - \varphi)} \partial_\tau s \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}, \frac{(1 - \xi)e}{1 - \varphi} \right) \\ &= \tau \left[\partial_\tau s \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi} \right) - \partial_\tau s \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}, \frac{(1 - \xi)e}{1 - \varphi} \right) \right]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_\varphi S(\alpha, \varphi, \xi) &= s \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi} \right) - s \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}, \frac{(1 - \xi)e}{1 - \varphi} \right) - \varphi \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi^2} \partial_\tau s \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\xi e}{\varphi^2} \partial_e s \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi} \right) \right) + (1 - \varphi) \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{(1 - \varphi)^2} \partial_\tau s \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{(1 - \varphi)^2}, \frac{(1 - \xi)e}{(1 - \varphi)^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{(1 - \xi)e}{(1 - \varphi)^2} \partial_e s \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{(1 - \varphi)^2}, \frac{(1 - \xi)e}{(1 - \varphi)^2} \right) \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_\xi S(\alpha, \varphi, \xi) &= \varphi \left(\frac{e}{\varphi} \partial_e s \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e\tau}{\varphi} \right) \right) - (1 - \varphi) \left(\frac{e}{(1 - \varphi)} \partial_e s \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{(1 - \varphi)}, \frac{(1 - \xi)e}{(1 - \varphi)} \right) \right) \\ &= e \left(\partial_e s \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi} \right) - \partial_e s \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{(1 - \varphi)}, \frac{(1 - \xi)e}{(1 - \varphi)} \right) \right) \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\nabla_r S(r) = \begin{pmatrix} \tau \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} \right) \\ s(\tau_1, e_1) - s(\tau_2, e_2) - \tau_1 \frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{e_1}{T(\tau_1, e_1)} + \tau_2 \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} + \frac{e_2}{T(\tau_2, e_2)}, \\ e \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)} \right) \end{pmatrix} \quad (6.27)$$

En utilisant les relations (3.25)-(3.26), on peut vérifier que le gradient de S donné par (6.27) est équivalent au vecteur suivant :

$$\nabla_r S(r) = \begin{pmatrix} \tau \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} \right) \\ \left(\frac{-\mu(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} + \frac{\mu(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} \right) \\ e \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)} \right) \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

Après quelques manipulations de calcul, on obtient $\dot{S}(t) = \partial_\alpha S \dot{\alpha}(t) + \partial_\varphi S \dot{\varphi}(t) + \partial_\xi S \dot{\xi}(t)$, comme τ est une quantité toujours positive ainsi suivant le système dynamique (6.26), on a $\dot{S}(t) \geq 0$.

2. On note d'abord que le système dynamique (6.26) est bien défini $\forall \varphi \neq \{0, 1\}$. Considérons le problème de Cauchy (E) associé au système dynamique (6.26) avec la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0)) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}/\{0, 1\} \times \mathbb{R}$:

$$(E) \begin{cases} \dot{Y}(t) = f(t, Y), \\ Y(0) = (\alpha_0, \varphi_0, \xi_0) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}/\{0, 1\} \times \mathbb{R}, \end{cases} \quad (6.29)$$

avec $Y = (\alpha, \varphi, \xi)^t$, et

$$f : \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}/\{0, 1\} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3 \quad (6.30)$$

$$(t, \alpha, \varphi, \xi) \mapsto \begin{pmatrix} \alpha(t)(1 - \alpha(t)) \left(\frac{p(\tau_1(t), e_1(t))}{T(\tau_1(t), e_1(t))} - \frac{p(\tau_2(t), e_2(t))}{T(\tau_2(t), e_2(t))} \right) \\ \varphi(t)(1 - \varphi(t)) \left(\frac{\mu(\tau_2(t), e_2(t))}{T(\tau_2(t), e_2(t))} - \frac{\mu(\tau_1(t), e_1(t))}{T(\tau_1(t), e_1(t))} \right) \\ e \left(\frac{1}{T(\tau_1(t), e_1(t))} - \frac{1}{T(\tau_2(t), e_2(t))} \right) \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

avec les τ_i, e_i $i = 1, 2$ donnés par les relations (6.24).

La fonction f est localement lipschitzienne en Y (elle est de classe C^1 en Y par la régularité de p, μ et T). Le théorème de Cauchy-Lipschitz assure l'existence et l'unicité d'une solution maximale locale associée à (E) .

Soit $(\alpha_0, \varphi_0, \xi_0) \in]0, 1[^2 \times \mathbb{R}$. Supposons qu'il existe $t_1 \in \mathbb{R}_+$ tel que $\alpha(t_1) > 1$ et $\varphi(t_1) > 1$ alors on obtient une contradiction avec le fait que la solution maximale est continue et à l'instant 0 on a $(\alpha_0, \varphi_0) \in]0, 1[^2$. De même, on obtient une contradiction si on suppose qu'il existe $t_2 \in \mathbb{R}_+$ tel que $\alpha(t_2) < 0$ et $\varphi(t_2) < 0$.

3. Les équilibres possibles du système dynamique (6.26) sont les points (α, φ, ξ) tels que

$$\begin{cases} \frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} = 0, \\ \frac{-\mu(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} + \frac{\mu(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} = 0, \\ \frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)} = 0, \end{cases}$$

où on rappelle que les τ_i, e_i pour $i = 1, 2$ sont données par les expressions (6.24). Ainsi, on trouve deux genres d'équilibre possibles, donnés par

- (a) État de coexistence $(\alpha^*, \varphi^*, \xi^*) \in]0, 1[^3$ défini par l'unique quadruplet $(\tau_1^*, e_1^*, \tau_2^*, e_2^*)$ caractérisé par le théorème 43 de sorte que

$$\begin{cases} \varphi^* = \frac{\tau - \tau_2^*}{\tau_1^* - \tau_2^*} = \frac{e - e_2^*}{e_1^* - e_2^*}, \\ \alpha^* = \frac{\varphi^* \tau_1^*}{\tau}, \\ \xi^* = \frac{\varphi^* e_1^*}{e}. \end{cases} \quad (6.32)$$

Ces relations sont une combinaison des relations (6.23) et (6.24).

- (b) États liquide/vapeur purs incluant les états métastables et définis par $(\alpha, \varphi, \xi) = (\alpha, \alpha, \alpha)$ avec $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ et $e_1 = e_2 = e$.

□

On retourne maintenant à la caractérisation des états d'équilibre.

Proposition 46. Pour (τ, e) dans la zone spinodale Z_i donnée par l'expression (6.19). Supposons que la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ du système (6.26) $\in]0, 1[^2 \times \mathbb{R}$ et les relations (6.24)-(6.23) sont vérifiées sous l'hypothèse (6.6). Alors, l'unique équilibre est $(\alpha^*, \varphi^*, \xi^*)$ tel que

$$\begin{cases} \varphi^* = \frac{\tau - \tau_2^*}{\tau_1^* - \tau_2^*} = \frac{e - e_2^*}{e_1^* - e_2^*}, \\ \alpha^* = \frac{\varphi^* \tau_1^*}{\tau}, \\ \xi^* = \frac{\varphi^* e_1^*}{e}. \end{cases} \quad (6.33)$$

où $(\tau_1^*, \tau_2^*, e_1^*, e_2^*)$ est caractérisé par le théorème 43 et vérifiant la relation (6.23). Ainsi le bassin d'attraction est alors l'ensemble de \mathbb{R}^3 donné par :

$$\{(\alpha, \varphi, \xi) \in]0, 1[^2 \times \mathbb{R}, \text{ avec } (\tau_i, e_i) \ i = 1, 2 \in D_s \text{ et vérifiant les relations (6.24)}\}.$$

Démonstration. On définit

$$\begin{aligned} G(r) = & -\varphi s\left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi}\right) - (1-\varphi)s\left(\frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}, \frac{(1-\xi)e}{1-\varphi}\right) - \frac{\mu^*}{T^*}(\varphi + (1-\varphi)) \\ & + \frac{p^*}{T^*}(\varphi\tau_1 + (1-\varphi)\tau_2) + \frac{1}{T^*}(\varphi e_1 + (1-\varphi)e_2), \end{aligned} \quad (6.34)$$

ici p^* , T^* , et μ^* sont donnés par les expressions (6.14) avec les $(\tau_1^*, e_1^*, \tau_2^*, e_2^*)$ déterminés par le théorème 43. En utilisant la relation de Gibbs en forme intensive (3.26), on vérifie que $G(r^*) = 0$ où $r^* = (\alpha^*, \varphi^*, \xi^*)$ donné par les relations (6.32)-(6.23). De plus, $\nabla_r G = -\nabla_r S - (0, 0, 0)^T$, donc on a $\nabla_r G(r^*) = 0$. Finalement, $\dot{G}(r(t)) = -\nabla_r S(r(t))\dot{r}(t) = -\dot{S}(r(t)) \leq 0$ comme $\dot{S}(r(t)) \geq 0$ par la proposition 45.

Il reste à prouver la positivité de G dans un voisinage de r^* . En utilisant les relations (6.24), l'expression de G (6.34) s'écrit alors comme suit

$$\begin{aligned} G(r) = & -\varphi \left(s(\tau_1, e_1) - \frac{\mu^*}{T^*} + \frac{p^*}{T^*}\tau_1 + \frac{1}{T^*}e_1 \right) \\ & - (1-\varphi) \left(s(\tau_2, e_2) - \frac{\mu^*}{T^*} + \frac{p^*}{T^*}\tau_2 + \frac{1}{T^*}e_2 \right) \\ = & -\varphi \left(\left(\frac{-\mu_1}{T_1} + \frac{\mu^*}{T^*} \right) + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p^*}{T^*} \right)\tau_1 + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T^*} \right)e_1 \right) \\ & - (1-\varphi) \left(\left(\frac{-\mu_2}{T_2} + \frac{\mu^*}{T^*} \right) + \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p^*}{T^*} \right)\tau_2 + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^*} \right)e_2 \right) \end{aligned} \quad (6.35)$$

où on note que la dernière expression ci-dessus s'obtient grâce à la relation de Gibbs en intensif (3.26) avec $p_i = p(\tau_i, e_i)$, $\mu_i = \mu(\tau_i, e_i)$ et $T_i = T(\tau_i, e_i)$ $i = 1, 2$.

En appliquant la formule de Taylor-Young en (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) et en utilisant la relation de Gibbs en forme intensive (3.26) et le fait que s est strictement concave en (τ_i^*, e_i^*) , $i = 1, 2$, on obtient

$$\left(\left(\frac{-\mu_1}{T_1} + \frac{\mu^*}{T^*} \right) + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p^*}{T^*} \right) \tau_1 + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T^*} \right) e_1 \right) \leq 0,$$

et

$$\left(\left(\frac{-\mu_2}{T_2} + \frac{\mu^*}{T^*} \right) + \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p^*}{T^*} \right) \tau_2 + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T^*} \right) e_2 \right) \leq 0.$$

Ceci montre la positivité de G dans un voisinage de l'équilibre r^* . Par suite G est une fonction de Lyapunov. \square

Remarque 21. Pour les équilibres des phases pures, en suivant les mêmes arguments décrits dans la proposition 46, on rencontre des difficultés à montrer que la fonction

$$H(r) = -\varphi s\left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi}\right) - (1-\varphi)s\left(\frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}, \frac{(1-\xi)e}{1-\varphi}\right) - \frac{\bar{\mu}}{\bar{T}}(\varphi + (1-\varphi)) +$$

$$\frac{\bar{p}}{\bar{T}}(\varphi\tau_1 + (1-\varphi)\tau_2) + \frac{1}{\bar{T}}(\varphi e_1 + (1-\varphi)e_2),$$

avec $\bar{\mu} = \mu(\tau, e)$, $\bar{p} = p(\tau, e)$ et $\bar{T} = T(\tau, e)$ est une fonction de Lyapunov. Ainsi, on a des difficultés à décrire proprement les bassins d'attraction pour ces types d'équilibre. Néanmoins, on va voir dans la partie suivante comment numériquement le système dynamique (6.26) vérifie les propriétés suivantes :

1. Soit (τ, e) dans la zone pure stable Z_s donnée par l'expression (6.18). Supposons que la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ du système (6.26) $\in]0, 1]^2 \times \mathbb{R}$ et que les relations (6.24)-(6.23) sont vérifiées sous l'hypothèse (6.6). L'ensemble des points d'équilibre est $\{(\alpha, \varphi, \xi) \in]0, 1]^3; \alpha = \varphi = \xi\}$.
2. Soit (τ, e) dans la zone métastable Z_m décrite par l'expression (6.20). Supposons que la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ du système (6.26) Supposons que la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ du système (6.26) $\in]0, 1]^2 \times \mathbb{R}$ et que les relations (6.24)-(6.23) sont vérifiées sous l'hypothèse (6.6). On a deux ensembles des points d'équilibre :

$$B_1 = \{(\alpha, \varphi, \xi) \in]0, 1]^3; \alpha = \varphi = \xi\}, B_2 = \{(\alpha^*, \varphi^*, \xi^*) \in]0, 1]^2 \times \mathbb{R}; \text{vérifiant (6.32)}\}.$$

6.3.2 Approximations numériques pour le système dynamique en fractions (α, φ, ξ)

Dans cette partie, on donne quelques exemples numériques pour illustrer le comportement du système dynamique (6.26). On rappelle que l'on travaille avec une loi de van der Waals non isotherme. On utilise encore la routine d'intégration d'EDO *odeint* sur *Python* pour approcher les solutions du système dynamique. On représente quelques illustrations numériques des bassins d'attraction pour chaque équilibre possible décrit précédemment. Le système dynamique est résolu pour un temps final t_{\max} . Ainsi, on représente le comportement du système dynamique (6.26) pour chaque équilibre. Pour cela, on trace alors l'allure des fractions massiques, volumiques, énergétiques ainsi que les volumes et énergies spécifiques en fonction du temps $t \in (0, t_{\max})$. On affiche aussi sur chaque graphique la valeur des points d'équilibre. En résumé, on va illustrer numériquement quelques trajectoires du système dynamique (6.26) avec différentes données initiales $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0); \tau, e)$. Ces choix de données initiales sont pour recouvrir ces trois configurations :

1. (τ, e) dans la zone spinodale Z_i donnée par l'expression (6.19). Pour cela, on fixe (τ, e) dans cette zone et on choisit $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ dans le domaine D_s d'une manière que la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ soit dans le bassin d'attraction évoqué dans la proposition 46. Ensuite, on trace l'allure des fractions massique, volumique et énergétique ainsi que les volumes et énergies spécifiques en fonction du temps t dans un intervalle du temps $[0, t_{\max}]$ avec t_{\max} un temps final bien choisi. Pour de telles données initiales et un certain temps final t_{\max} , on observe la convergence de (α, φ, ξ) vers le triplet $(\alpha^*, \varphi^*, \xi^*) \in]0, 1[^2 \times \mathbb{R}$ vérifiant les relations (6.32) ainsi que la convergence de (τ_i, e_i) vers (τ_i^*, e_i^*) $i = 1, 2$ vérifiant les propriétés données par le système (6.14). Dans la figure 6.2, on illustre cette configuration avec les données initiales suivantes $(\tau, e) = (0.3, -1.75)$ $\tau_2(0) = 0.5$, $e_2(0) = 0.09$ et $\varphi(0) = 0.7$ avec un $t_{\max} = 80$.
2. (τ, e) un état dans la zone métastable définie par l'ensemble Z_m (6.20). Pour cela, on choisit (τ, e) dans cette zone et on prend $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ dans le domaine D_s telle que les relations sur $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ (6.24)-(6.23) sont vérifiées. Ceci permet d'avoir la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ dans l'ensemble $]0, 1[^2 \times \mathbb{R}$. Ensuite, on trace l'allure des fractions massique, volumique et énergétique ainsi que les volumes et énergies spécifiques en fonction du temps t dans un intervalle du temps $[0, t_{\max}]$ avec t_{\max} un temps final bien choisi. On évoque deux convergences possibles avec deux temps de convergences différents. Pour une donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ telle que les deux couples $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ sont dans un voisinage assez proche de (τ, e) et un certain temps final t_{\max} , on observe la convergence de (α, φ, ξ) vers un triplet $(\alpha^\infty, \alpha^\infty, \alpha^\infty) \in]0, 1[^3$ ce qui correspond à la convergence de (τ_i, e_i) pour $i = 1, 2$ vers (τ, e) . La figure 6.3 illustre cette configuration avec $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$, $\tau_2(0) = 0.33$, $e_2(0) = 0.1$ et $\varphi(0) = 0.7$ avec un temps final $t_{\max} = 400$. Néanmoins, pour la même donnée (τ, e) , avec $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ telle que les deux couples $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ ne sont pas tous les deux dans un voisinage proche de (τ, e) , on observe la convergence de (α, φ, ξ) vers le triplet $(\alpha^*, \varphi^*, \xi^*) \in]0, 1[^2 \times \mathbb{R}$ vérifiant les relations (6.32) ainsi que la convergence de (τ_i, e_i) vers (τ_i^*, e_i^*) $i = 1, 2$ vérifiant les propriétés données par le système (6.14). La figure 6.4 illustre cette configuration avec $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$, $\tau_2(0) = 0.05$, $e_2(0) = -4$ et $\varphi(0) = 0.6$ avec un temps final $t_{\max} = 1000$. On remarque que le temps de convergence nécessaire pour le second cas est beaucoup plus grand que celui du premier.
3. (τ, e) un état pur stable défini par l'ensemble Z_s (6.18). Pour cela, on prend (τ, e) dans cette zone et on choisit $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ dans le domaine D_s telle que les relations sur $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ (6.24)-(6.23) sont vérifiées. Une fois la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ bien choisie, on trace l'allure des fractions massique, volumique et énergétique ainsi que les volumes et énergies spécifiques en fonction du temps t dans un intervalle du temps $[0, t_{\max}]$ avec t_{\max} un temps final bien choisi. Pour toute donnée $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0))$ telle que les deux couples $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ sont dans un voisinage de (τ, e) et un certain temps final t_{\max} , on observe la convergence de (α, φ, ξ) vers le triplet $(\alpha^\infty, \alpha^\infty, \alpha^\infty) \in]0, 1[^3$ ce qui correspond à la convergence de (τ_i, e_i) pour $i = 1, 2$ vers (τ, e) . La figure 6.5 illustre cette configuration avec $(\tau, e) = (0.23, 8)$, $\tau_2(0) = 0.3$, $e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.7$ avec un temps final $t_{\max} = 10$.

Remarque 22. Pour tous les cas tests réalisés sous *Python*, on prend les valeurs des constantes relatives à l'entropie de van der Waals s selon le tableau suivant

	valeurs de C_v, R, s_0 a et b
$C_v =$	3.1
$R =$	8.314
$s_0 =$	0
$a =$	0.544
$b =$	0.005

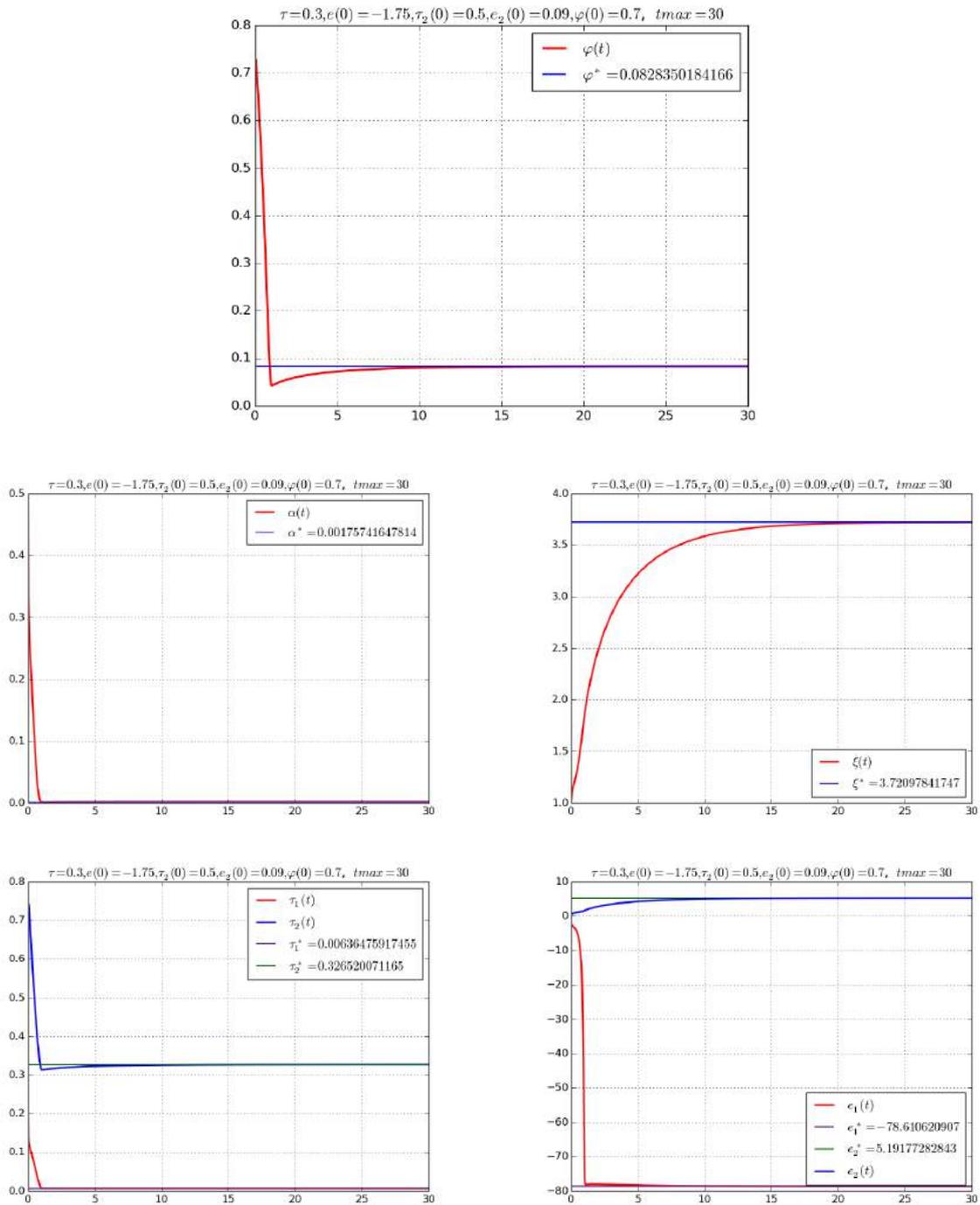


FIGURE 6.2 – Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, -1.75)$ dans la zone spinodale. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.5$, $e_2(0) = 0.09$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 80$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et e_i $i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ_2^*, e_2^*) alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_1^*, e_1^*) . Ceci traduit le fait que φ, α tendent vers une valeur différente comprise entre 0 et 1 et ξ tend vers une autre valeur différente.

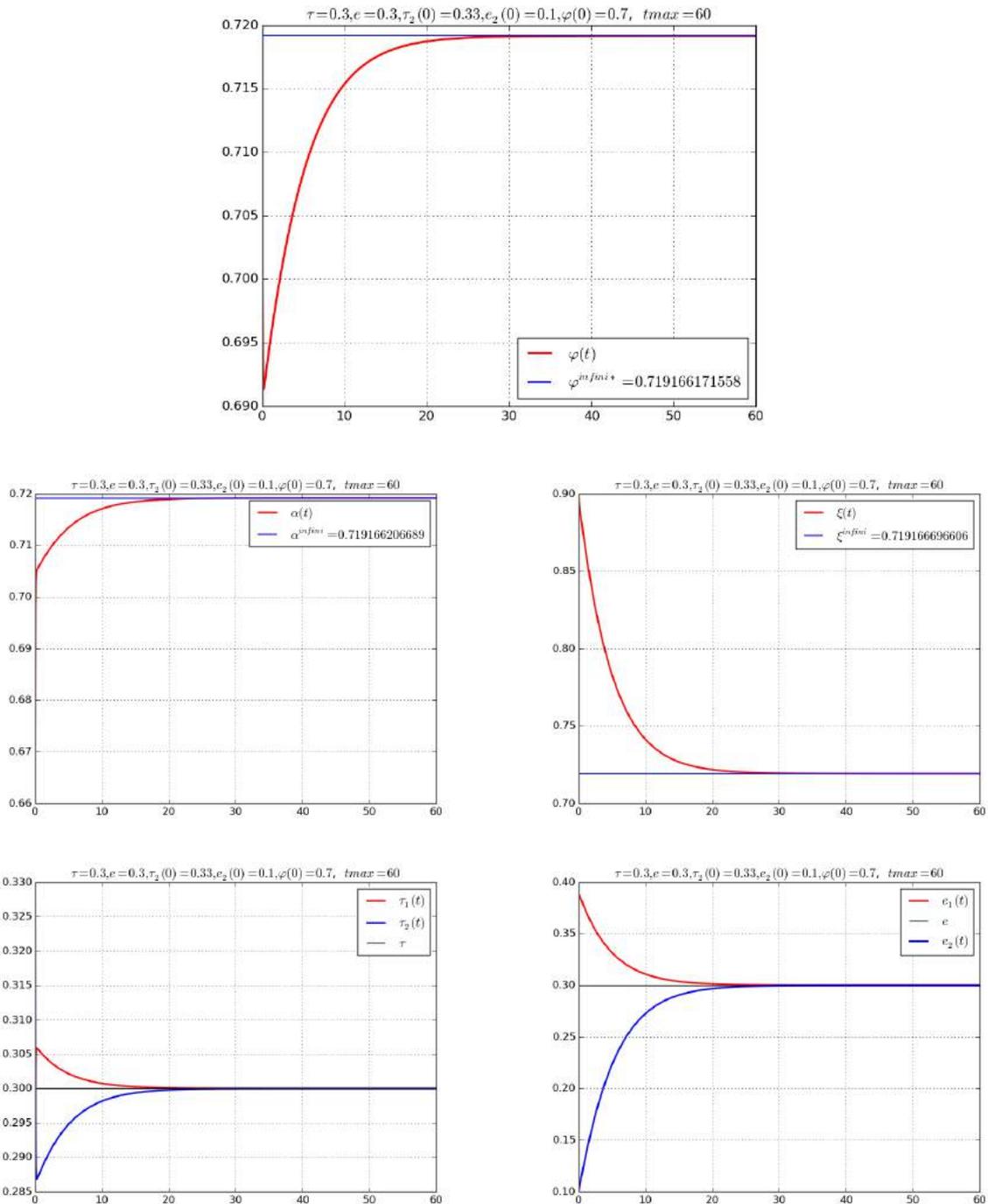


FIGURE 6.3 – Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.33$, $e_2(0) = 0.1$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 60$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et e_i $i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ, e) et (τ_1, e_1) tend vers la même valeur (τ, e) . Ceci traduit le fait que φ , α et ξ tendent vers une même valeur comprise entre 0 et 1. Ceci signifie qu'on converge vers le même état dans la même phase ce qui est dû au fait que la perturbation réalisée est dans un voisinage de (τ, e) dans la même phase.

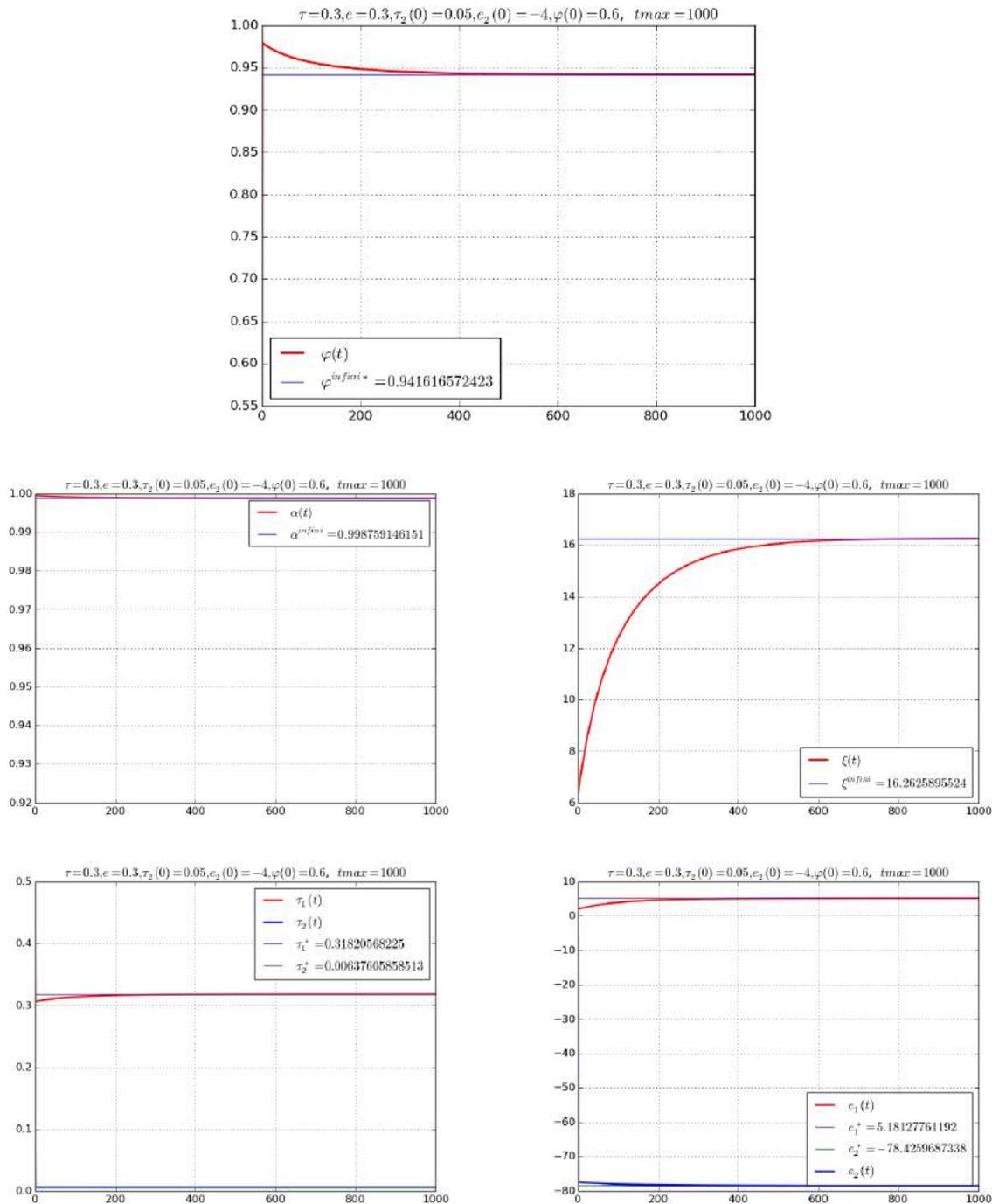


FIGURE 6.4 – Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.05$, $e_2(0) = -4$ et $\varphi(0) = 0.6$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 1000$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et e_i $i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ_2^*, e_2^*) alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_1^*, e_1^*) . Ceci traduit le fait que φ, α tendent vers une valeur différente comprise entre 0 et 1 et ξ tend vers une autre valeur différente. Ce qui est dû au fait que la perturbation réalisée n'est pas dans un voisinage dans la même phase que (τ, e) . On constate encore que cette convergence a nécessité un temps très grand avant de converger malgré que vu les graphes toutes les solutions sont étendus avec une faible variation sur un grand intervalle de temps avant de converger vers la solution qui vérifie l'égalité de températures, pressions et potentiels chimiques. C'est alors une propriété de l'état métastable.

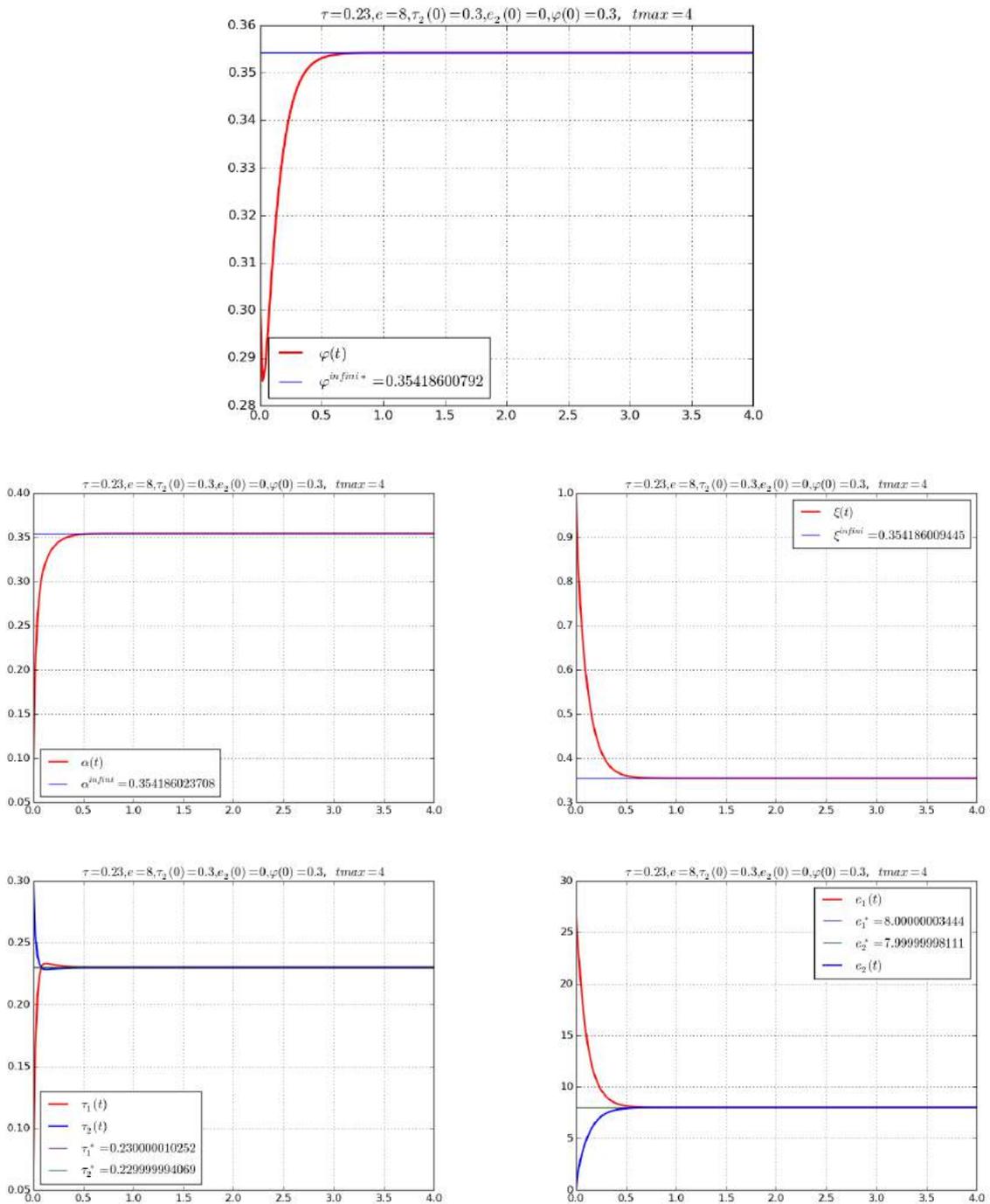


FIGURE 6.5 – Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.23, 8)$ dans la zone stable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.3, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 4$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et $e_i, i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ, e) et (τ_1, e_1) tend vers la même valeur (τ, e) . Ceci traduit le fait que φ, α et ξ tendent vers une même valeur comprise entre 0 et 1.

6.3.3 Un système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$

On a vu dans ce qui précède que trois variables sont suffisantes pour représenter toutes les autres variables pour un (τ, e) fixé. On veut alors construire un nouveau système dynamique qui soit capable de maximiser l'entropie s en temps avec une représentation plus efficace que celle que présente le premier système dynamique (6.26).

Pour cela, tout au long de cette partie on prend le vecteur $r = (\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$ dans \mathbb{R}^3 comme variables d'état, avec $\Delta\tau$ et Δe données par

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1, \quad \Delta e = e_2 - e_1.$$

Les variables naturelles τ_1, τ_2, e_1 , et e_2 peuvent être exprimées en fonction de (τ, e) et $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$.

En effet, on peut vérifier par les calculs que :

$$\begin{cases} \tau_1 = \tau - (1 - \varphi)\Delta\tau, \\ \tau_2 = \tau + \varphi\Delta\tau, \\ e_1 = e - (1 - \varphi)\Delta e, \\ e_2 = e + \varphi\Delta e. \end{cases} \quad (6.36)$$

On rappelle que φ représente la fraction massique du sous-système 1. Pour (τ, e) fixé, on cherche un système dynamique en fonction du vecteur de variables d'états r et demande à ce qu'il maximise l'entropie définie par :

$$S(\varphi, \Delta\tau, \Delta e; \tau, e) = \varphi s(\tau - (1 - \varphi)\Delta\tau, e - (1 - \varphi)\Delta e) + (1 - \varphi)s(\tau + \varphi\Delta\tau, e + \varphi\Delta e). \quad (6.37)$$

Dans la suite, on note $s_i = s(\tau_i, e_i)$, $p_i = p(\tau_i, e_i)$, $T_i = T(\tau_i, e_i)$ et $\mu_i = \mu(\tau_i, e_i)$, $i = 1, 2$ pour représenter respectivement l'entropie spécifique, la pression, la température et le potentiel chimique de chaque sous-système i .

Considérons alors le système dynamique suivant :

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = \varphi(1 - \varphi)(s_1 - s_2 + \varphi\Delta\tau\frac{p_1}{T_1} + \varphi\Delta e\frac{1}{T_1} + (1 - \varphi)\Delta\tau\frac{p_2}{T_2} + (1 - \varphi)\Delta e\frac{1}{T_2}), \\ \dot{\Delta\tau} = \varphi(1 - \varphi)(\Delta\tau)^2\left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1}\right), \\ \dot{\Delta e} = \varphi(1 - \varphi)(\Delta e)^2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \end{cases} \quad (6.38)$$

Proposition 47. *Le système dynamique (6.38) vérifie les propriétés suivantes*

1. $\dot{S}(t) \geq 0 \quad \forall t > 0$
2. *L'équilibre thermodynamique (phases pures et états de coexistence) est un équilibre pour le système dynamique (6.38).*

Démonstration. 1. Soit (τ, e) fixe. Cherchons le vecteur gradient de l'entropie S noté $\nabla_r S$. En calculant les dérivées partielles de l'entropie du mélange S donnée par l'équation (6.37) par rapport aux nouvelles variables, on trouve :

$$\nabla_r S = \begin{pmatrix} s_1 - s_2 + \varphi\left(\frac{\partial s}{\partial \tau}\Big|_1 \Delta\tau + \frac{\partial s}{\partial e}\Big|_1 \Delta e\right) + (1 - \varphi)\left(\frac{\partial s}{\partial \tau}\Big|_2 \Delta\tau + \frac{\partial s}{\partial e}\Big|_2 \Delta e\right) \\ \varphi(1 - \varphi)\left(\frac{\partial s}{\partial \tau}\Big|_2 - \frac{\partial s}{\partial \tau}\Big|_1\right) \\ \varphi(1 - \varphi)\left(\frac{\partial s}{\partial e}\Big|_2 - \frac{\partial s}{\partial e}\Big|_1\right) \end{pmatrix} \quad (6.39)$$

avec $\frac{\partial s}{\partial e}|_i = \frac{\partial s}{\partial e}(\tau_i, e_i)$ et $\frac{\partial s}{\partial \tau}|_i = \frac{\partial s}{\partial \tau}(\tau_i, e_i)$, pour $i = 1, 2$.

Ainsi, en utilisant le système dynamique (6.38), on obtient :

$$\frac{\dot{S}(t)}{\varphi(1-\varphi)} = (\partial_\varphi S)^2 + \varphi(1-\varphi)(\Delta\tau)^2 \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1}\right)^2 + \varphi(1-\varphi)(\Delta e)^2 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^2 \geq 0, \forall t > 0.$$

2. D'une part, les phases pures (liquide/vapeur) définies par $\varphi = 0$ ou $\varphi = 1$ sont des équilibres pour le système dynamique (6.38).

D'autre part, le triplet $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*) \in [0, 1] \times \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+$ tel que

$$\begin{cases} \varphi^* = \frac{\tau - \tau_2^*}{\tau_1^* - \tau_2^*} = \frac{e - e_2^*}{e_1^* - e_2^*}, \\ (\Delta\tau)^* = \tau_2^* - \tau_1^*, \\ (\Delta e)^* = e_2^* - e_1^* \end{cases} \quad (6.40)$$

avec (τ_1^*, e_1^*) , (τ_2^*, e_2^*) vérifiant les propriétés (6.14) est aussi un équilibre pour le système dynamique (6.38). En effet, en utilisant la relation de Gibbs intensive (3.26), on vérifie

$$\begin{cases} (s_1^* - s_2^* + \varphi^*(\Delta\tau)^* \frac{p_1^*}{T_1^*} + \varphi^*(\Delta e)^* \frac{1}{T_1^*} + (1-\varphi^*)(\Delta\tau)^* \frac{p_2^*}{T_2^*} + (1-\varphi^*)(\Delta e)^* \frac{1}{T_2^*}) = 0, \\ \varphi^*(1-\varphi^*)((\Delta\tau)^*)^2 \left(\frac{p_2^*}{T_2^*} - \frac{p_1^*}{T_1^*}\right) = 0, \\ \varphi^*(1-\varphi^*)((\Delta e)^*)^2 \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T_1^*}\right) = 0, \end{cases} \quad (6.41)$$

avec $s_i^* = s(\tau_i^*, e_i^*)$, $p_i^* = p(\tau_i^*, e_i^*)$, $T_i^* = T(\tau_i^*, e_i^*)$, $\mu_i^* = \mu(\tau_i^*, e_i^*)$, pour $i = 1, 2$. On en déduit alors que l'équilibre du mélange de deux phases est aussi un équilibre pour le système dynamique (6.38). \square

Proposition 48. *Le système dynamique (6.38) satisfait les propriétés suivantes.*

1. Si on fait l'hypothèse $(\Delta\tau(0), \Delta e(0)) \in \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}_+^*$ (respectivement $(\Delta\tau(0), \Delta e(0)) \in \mathbb{R}_-^* \times \mathbb{R}_-^*$) alors $(\Delta\tau(t), \Delta e(t)) \in \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}_+^*$ (respectivement $(\Delta\tau(t), \Delta e(t)) \in \mathbb{R}_-^* \times \mathbb{R}_-^*$) pour tout $t > 0$. En particulier, l'hypothèse $\tau_1 \neq \tau_2$ et $e_1 \neq e_2$ est préservée en temps.
2. Si $\varphi(0) = 0$ (respectivement $\varphi(0) = 1$) alors $\varphi(t) = 0$ (respectivement $\varphi(t) = 1$).

Démonstration. D'abord, on a besoin de conserver en temps l'hypothèse (6.6), en effet le signe de $\tau_1 - \tau_2$ prend le signe de $\Delta\tau$, donc si $\Delta\tau$ est nulle à $t = 0$ alors la propriété est conservée pour tout temps t .

De même, le signe de $e_1 - e_2$ est représenté par le signe de Δe qui est nul pour tout t s'il est à l'instant $t = 0$.

La propriété sur la fraction massique φ est prouvée de la même manière suivant l'expression de $\dot{\varphi}$ donnée par le système (6.38). \square

On passe maintenant à étudier la stabilité du système dynamique (6.38).

Théorème 49. *Pour (τ, e) fixé, les équilibres du système (6.38) sont donnés par :*

1. **Pour (τ, e) dans la zone spinodale Z_i donnée par l'expression (6.19).** Supposons que la donnée initiale $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0)) \in]0, 1[\times \mathbb{R}^* \times \mathbb{R}^*$ telle que les relations (6.36)-(6.23) sont vérifiées sous l'hypothèse (6.6) en $(\tau_i(0), e(0)) \in D_s$ pour $i = 1, 2$. Alors, l'unique équilibre est $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*)$ exprimé par les relations (6.40) et défini par l'unique couple (τ_1^*, e_1^*) et (τ_2^*, e_2^*) caractérisé par le théorème 43. De plus le bassin d'attraction est

$$\{(\varphi, \Delta\tau, \Delta e) \in]0, 1[\times \mathbb{R}^* \times \mathbb{R}^*; \text{ avec } (\tau_i, e_i)_{i=1,2} \in D_s \text{ vérifiant les relations (6.40) - (6.6)}\}.$$

2. **Pour** (τ, e) **un état liquide/vapeur pur dans la zone stable** Z_s **donnée par l'expression** (6.18). **Supposons que la donnée initiale** $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0)) \in]0, 1[\times \mathbb{R}^* \times \mathbb{R}^*$ **telle que les relations** (6.36)-(6.23) **sont vérifiées sous l'hypothèse** (6.6) **en** $(\tau_i(0), e(0)) \in D_s$ **pour** $i = 1, 2$. **Alors, l'ensemble des points d'attraction est alors** $\{\{0\} \cup \{1\}\} \times \mathbb{R}^* \times \mathbb{R}^*$. **Le bassin d'attraction est l'ensemble**

$$\{(\varphi, \Delta\tau, \Delta e) \in]0, 1[\times \mathbb{R}^* \times \mathbb{R}^*; s \text{ est concave en } (\tau_1, e_1) \text{ et } \mathcal{J}(\varphi, \Delta\tau, \Delta e; \tau, e) \leq 0\},$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\varphi, \Delta\tau, \Delta e; \tau, e) &= \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} \right) \Delta e (1 - \varphi) \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)} \right) \\ &+ \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau, e)} \right) \Delta \tau (1 - \varphi) \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} \right). \end{aligned}$$

Démonstration. Le but est toujours de trouver une fonction de Lyapunov.

1. Si $\varphi(0) \in]0, 1[$, $\Delta\tau(0) = \tau_2(0) - \tau_1(0) \in \mathbb{R}^*$, $\Delta e(0) = e_2(0) - e_1(0) \in \mathbb{R}^*$. On définit :

$$\begin{aligned} H(r) &= -\varphi s(\tau - (1 - \varphi)\Delta\tau, e - (1 - \varphi)\Delta e) \\ &- (1 - \varphi) s(\tau + \varphi\Delta\tau, e + \varphi\Delta e) - \frac{\mu^*}{T^*} (\varphi + (1 - \varphi)) \\ &+ \frac{p^*}{T^*} (\varphi(\tau - (1 - \varphi)\Delta\tau) + (1 - \varphi)(\tau + \varphi\Delta\tau)) \\ &+ \frac{1}{T^*} (\varphi(e - (1 - \varphi)\Delta e) + (1 - \varphi)(e + \varphi\Delta e)), \end{aligned}$$

où

$$\mu^* = \mu(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*; \tau, e), \quad p^* = p(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*; \tau, e)$$

et

$$T^* = T(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*; \tau, e),$$

avec $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*)$ est donné par les relations (6.40). En utilisant la relation de Gibbs intensive (3.26) on vérifie que $H(r^*) = 0$. De plus, on remarque que $\nabla_r H(r) = -\nabla_r S(r)$ ce qui implique $\nabla_r H(r^*) = 0$ et $H(r(t)) = -\dot{S}(r(t)) \leq 0$ comme propriété du système (6.38). Finalement, on montre la positivité de la fonction H dans un voisinage de l'équilibre r^* en utilisant la même technique évoquée dans la proposition 46 basée sur la concavité de s en $(\tau_1^*, e_1^*), (\tau_2^*, e_2^*)$.

2. Soit (τ, e) un état dans la phase pure Z_s donnée par l'expression (6.18). On définit la fonction \mathfrak{H} par

$$\mathfrak{H}(r) = -\varphi s(\tau_1, e_1) - \frac{\bar{\mu}}{\bar{T}} (\varphi + (1 - \varphi)) + \varphi \frac{\bar{p}\tau_1}{\bar{T}} + (1 - \varphi) \frac{\bar{p}\tau_2}{\bar{T}} + \varphi \frac{e_1}{\bar{T}} + (1 - \varphi) \frac{e_2}{\bar{T}},$$

avec $\bar{\mu} = \mu(\tau, e)$, $\bar{p} = p(\tau, e)$ et $\bar{T} = T(\tau, e)$. Il suffit de montrer que la fonction \mathfrak{H} est une fonction de Lyapunov pour les deux équilibres possibles $(0, \tau - \tau_1, e - e_1), (1, \tau_2 - \tau, e_2 - e)$.

Pour l'équilibre $\bar{r} = \begin{pmatrix} 1 \\ \Delta\tau = \tau_2 - \tau \\ \Delta e = e_2 - e \end{pmatrix}$, définissons la fonction H_1 par l'expression suivante

$$H_1(r) = -s(\tau_1, e_1) - \frac{\bar{\mu}}{\bar{T}} + \frac{\bar{p}\tau_1}{\bar{T}} + \frac{e_1}{\bar{T}},$$

où on a

$$\tau_1 = \tau - (1 - \varphi)\Delta\tau, \quad e_1 = e - (1 - \varphi)\Delta e.$$

c'est la restriction de la fonction \mathfrak{H} dans le cas où $\varphi = 1$. On peut vérifier facilement $H_1(\bar{r}) = 0$ et $\nabla_r H_1(\bar{r}) = 0$ où

$$\nabla_r H_1(r) = \begin{pmatrix} \left(\left(\frac{-p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} + \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} \right) \Delta\tau + \Delta e \left(\frac{1}{T(\tau, e)} - \frac{1}{T(\tau_1, e_1)} \right) \right) \\ (1 - \varphi) \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} \right) \\ (1 - \varphi) \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau, e)} \right) \end{pmatrix}.$$

Calculons

$$\begin{aligned} \dot{H}_1(r(t)) &= \nabla_r H(r(t)) \cdot \dot{r}(t) \\ &= \left(\left(\frac{-p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} + \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} \right) \Delta\tau + \left(\frac{1}{T(\tau, e)} - \frac{1}{T(\tau_1, e_1)} \right) \Delta e \right) \dot{\varphi} \\ &\quad + \varphi(1 - \varphi)^2 \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} \right) \left(\frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right) (\Delta\tau)^2 \\ &\quad + \varphi(1 - \varphi)^2 \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau, e)} \right) \left(\frac{1}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{1}{T(\tau_1, e_1)} \right) (\Delta e)^2. \end{aligned}$$

D'autre part, on peut exprimer $\dot{H}_1(r(t))$ par

$$\begin{aligned} \dot{H}_1(r(t)) &= \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} \right) \left((1 - \varphi)(\dot{\Delta}\tau) - (\Delta\tau)\dot{\varphi} \right) \\ &\quad + \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau, e)} \right) \left((1 - \varphi)(\dot{\Delta}e) - (\Delta e)\dot{\varphi} \right) \\ &= \varphi(1 - \varphi)\Delta\tau \left(-s_1 + s_2 - \Delta\tau \frac{p_1}{T_1} - \varphi \frac{\Delta e}{T_1} - (1 - \varphi) \frac{\Delta e}{T_2} \right) \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{\bar{p}}{\bar{T}} \right) \\ &\quad + \varphi(1 - \varphi)\Delta e \left(-s_1 + s_2 - \Delta e \frac{1}{T_1} - \varphi \frac{\Delta\tau p_1}{T_1} - (1 - \varphi) \frac{\Delta\tau p_2}{T_2} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \\ &= \varphi(1 - \varphi)\Delta\tau \left(s_2 - s_1 - \Delta\tau \frac{p_1}{T_1} - \frac{\Delta e}{T_1} \right) \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{\bar{p}}{\bar{T}} \right) \\ &\quad + \varphi(1 - \varphi)^2 \Delta\tau \Delta e \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{\bar{p}}{\bar{T}} \right) \\ &\quad + \varphi(1 - \varphi)\Delta e \left(s_2 - s_1 - \Delta\tau \frac{p_1}{T_1} - \frac{\Delta e}{T_1} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \\ &\quad + \varphi(1 - \varphi)^2 \Delta e \Delta\tau \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \end{aligned}$$

Supposons que (τ_1, e_1) et (τ_2, e_2) sont dans un voisinage convexe de (τ, e) dans la zone Z_1 où s est une fonction strictement concave. Ainsi par les propriétés de la concavité on obtient

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \tau_i^2} < 0, \quad \frac{\partial^2 s}{\partial e_i^2} < 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \tau_i^2} \frac{\partial^2 s}{\partial e_i^2} > \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e_i \partial \tau_i} \right)^2,$$

ce qui donne

$$\begin{cases} \left(\frac{p(\tau_i, e_i)}{T(\tau_i, e_i)} - \frac{p(\tau_j, e_j)}{T(\tau_j, e_j)} \right) (\tau_i - \tau_j) < 0 \\ \left(\frac{1}{T(\tau_i, e_i)} - \frac{1}{T(\tau_j, e_j)} \right) (e_i - e_j) < 0 \end{cases} \quad \forall (\tau_i, e_i), (\tau_j, e_j) \in Z_1.$$

Donc en particulier, on a

$$\begin{cases} \left(\frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right) (\tau_2 - \tau_1) < 0 & \left(\frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} - \frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right) (\tau - \tau_1) < 0 \\ \left(\frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right) (e_2 - e_1) < 0 & \left(\frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)} - \frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right) (e - e_1) < 0 \end{cases}.$$

De plus, sous l'hypothèse (6.6) et par la concavité de s en (τ_1, e_1) on a

$$s_1 - s_2 + \Delta\tau \frac{p_1}{T_1} + \frac{\Delta e}{T_1} > 0,$$

Ainsi $\dot{H}_1(r(t)) \leq 0$.

D'une manière similaire pour l'équilibre $(0, \tau - \tau_1, e - e_1)^t$, on définit la fonction

$$H_2(r) = -s(\tau_2, e_2) - \frac{\bar{\mu}}{\bar{T}} + \frac{\bar{p}\tau_2}{\bar{T}} + \frac{e_2}{\bar{T}},$$

où on a

$$\tau_2 = \tau + \varphi\Delta\tau, \quad e_2 = e + \varphi\Delta e.$$

Finalement, on note que $\mathfrak{H}(r) \geq 0$ pour tout voisinage de \bar{r} comme s est concave en (τ, e) . Similaire à la démonstration de la positivité de la fonction de Lyapunov H dans le cas de la zone spinodale ci-dessus. □

Remarque 23. Pour le cas où (τ, e) est dans la zone métastable Z_m donnée par l'expression (6.20), on rencontre des difficultés à caractériser les deux bassins d'attraction associés aux deux ensembles des points d'équilibre A_1 et A_2 donnés par $A_1 = \{0\} \cup \{1\} \times \mathbb{R}^* \times \mathbb{R}^*$ et $A_2 = \{(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*)\}$ déterminé par le quadruplet $(\tau_1^*, \tau_2^*, e_1^*, e_2^*)$ vérifiant les propriétés décrites dans le système (6.14). Cependant, dans la dernière partie qui suit, on va illustrer numériquement des exemples correspondants à cette configuration.

6.3.4 Approximation numérique pour le système en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$

Dans cette partie, on illustre numériquement quelques trajectoires du système dynamique (6.38) avec différentes données initiales $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0); \tau, e)$. On utilise l'outil *odeint* sur *python*, pour donner une illustration numérique du bassin d'attraction correspondant à chaque équilibre possible du système (6.38). Pour cela on fixe $(\tau(0), e(0))$ dans la zone souhaitée et on choisit la donnée initiale du système (6.38) comme perturbation de (τ, e) . Finalement, on représente le comportement du système dynamique (6.38) pour chaque équilibre possible. On trace alors l'allure des fractions massiques et volumiques ainsi que les volumes spécifiques à chaque instant $t \in (0, t_{max})$. On traite les trois configurations suivantes :

1. (τ, e) dans la zone spinodale Z_i donnée par l'expression(6.19). Pour cela, on fixe (τ, e) dans cette zone et on choisit $(\tau_1(0), e_1(0))$, $(\tau_2(0), e_2(0))$ dans le domaine D_s d'une manière que la donnée initiale $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0))$ soit dans le bassin d'attraction évoqué dans le théorème 49. Ensuite, on trace l'allure de la fraction massique φ , l'écart des volumes $\Delta\tau$ et celui des énergies Δe ainsi que les volumes et énergies spécifiques en fonction du temps t dans un intervalle du temps $[0, t_{max}]$ avec t_{max} un temps final bien choisi. Pour des telles données initiales et un certain temps final t_{max} , on observe la convergence de $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$ vers le triplet $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*) \in [0, 1] \times \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+$ ainsi que la convergence de (τ_i, e_i) vers $i = 1, 2$ (τ_i^*, e_i^*) vérifiant les propriétés données par le système (6.14). Dans la figure 6.6, on illustre cette configuration avec les données initiales suivantes $(\tau, e) = (0.3, -1.75)$ $\tau_2(0) = 0.5$, $e_2(0) = 0.09$ et $\varphi(0) = 0.7$ avec un $t_{max} = 5$.

2. (τ, e) un état dans la zone métastable définie par l'ensemble Z_m donnée par l'expression (6.20). Pour cela, on choisit (τ, e) dans cette zone et on prend $(\tau_1(0), e_1(0)), (\tau_2(0), e_2(0))$ dans le domaine D_s d'une manière que la donnée initiale $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0))$ telle que $(\tau_1(0), e_1(0)), (\tau_2(0), e_2(0))$ vérifient les relations (6.36)-(6.23) sous l'hypothèse (6.6). Ensuite, on trace l'allure de la fraction massique φ , l'écart des volumes $\Delta\tau$ et celui des énergies Δe ainsi que les volumes et énergies spécifiques en fonction du temps t dans un intervalle du temps $[0, t_{\max}]$ avec t_{\max} un temps final bien choisi. On évoque deux convergences possibles avec deux temps de convergences différents. Pour une donnée $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0))$ telle que les deux couples $(\tau_1(0), e_1(0)), (\tau_2(0), e_2(0))$ ne sont pas tous les deux dans un voisinage proche de (τ, e) , on observe la convergence de $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$ vers le triplet $(\varphi^*, (\Delta\tau)^*, (\Delta e)^*) \in [0, 1] \times \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+$ ainsi que la convergence de (τ_i, e_i) vers $i = 1, 2$ (τ_i^*, e_i^*) vérifiant les propriétés données par le système (6.14). La figure 6.7 illustre cette configuration avec $(\tau, e) = (0.3, -0.6)$, $\tau_2(0) = 0.33$, $e_2(0) = -0.3$ et $\varphi(0) = 0.6$ avec un temps final $t_{\max} = 40$. Néanmoins, pour la même donnée (τ, e) , avec $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0))$ telle que les deux couples $(\tau_1(0), e_1(0)), (\tau_2(0), e_2(0))$ sont dans un voisinage assez proche de (τ, e) et un certain temps final t_{\max} , on observe la convergence de $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$ vers le triplet $(\varphi^\infty, (\Delta\tau)^\infty, (\Delta e)^\infty) \in [0, 1] \times \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+$ tel que $\varphi^\infty = 0$ ou 1 ce qui correspond à la convergence de (τ_1, e_1) vers (τ, e) ou (τ_2, e_2) vers (τ, e) . La figure 6.8 illustre la configuration avec $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$, $\tau_2(0) = 0.33$, $e_2(0) = 0.1$ et $\varphi(0) = 0.7$ avec un temps final $t_{\max} = 100$ où la valeur limite atteinte par φ est égale à 1. Cependant, la figure 6.9 illustre la configuration avec $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$, $\tau_2(0) = 0.33$, $e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$ avec un temps final $t_{\max} = 20$ où la valeur limite atteinte par φ est égale à 0. On remarque que le temps de convergence nécessaire pour le second cas est beaucoup plus grand que celui du premier.
3. (τ, e) un état pur stable définie par l'ensemble Z_s donnée par l'expression (6.18). Pour cela, on prend (τ, e) dans cette zone et on choisit $(\tau_1(0), e_1(0)), (\tau_2(0), e_2(0))$ dans le domaine D_s d'une manière que la donnée initiale $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0))$ soit dans le bassin d'attraction évoqué dans le théorème 49. Ensuite, on trace l'allure de la fraction massique φ , l'écart des volumes $\Delta\tau$ et celui des énergies Δe ainsi que les volumes et énergies spécifiques en fonction du temps t dans un intervalle du temps $[0, t_{\max}]$ avec t_{\max} un temps final bien choisi. Pour toute donnée $(\varphi(0), \Delta\tau(0), \Delta e(0))$ telle que les deux couples $(\tau_1(0), e_1(0)), (\tau_2(0), e_2(0))$ sont dans un voisinage de (τ, e) et un certain temps final t_{\max} , on observe la convergence de $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$ vers le triplet $(\varphi^\infty, (\Delta\tau)^\infty, (\Delta e)^\infty) \in [0, 1] \times \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}_+$ tel que $\varphi^\infty = 0$ ou 1 ce qui correspond à la convergence de (τ_1, e_1) vers (τ, e) ou (τ_2, e_2) vers (τ, e) . La figure 6.10 illustre la configuration avec $(\tau, e) = (0.23, 8)$, $\tau_2(0) = 0.3$, $e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.7$ avec un temps final $t_{\max} = 10$ où la valeur limite atteinte par φ est égale à 1. Cependant, la figure 6.11 illustre la configuration avec $(\tau, e) = (0.23, 8)$, $\tau_2(0) = 0.3$, $e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$ avec un temps final $t_{\max} = 2$ où la valeur limite atteinte par φ est égale à 0.

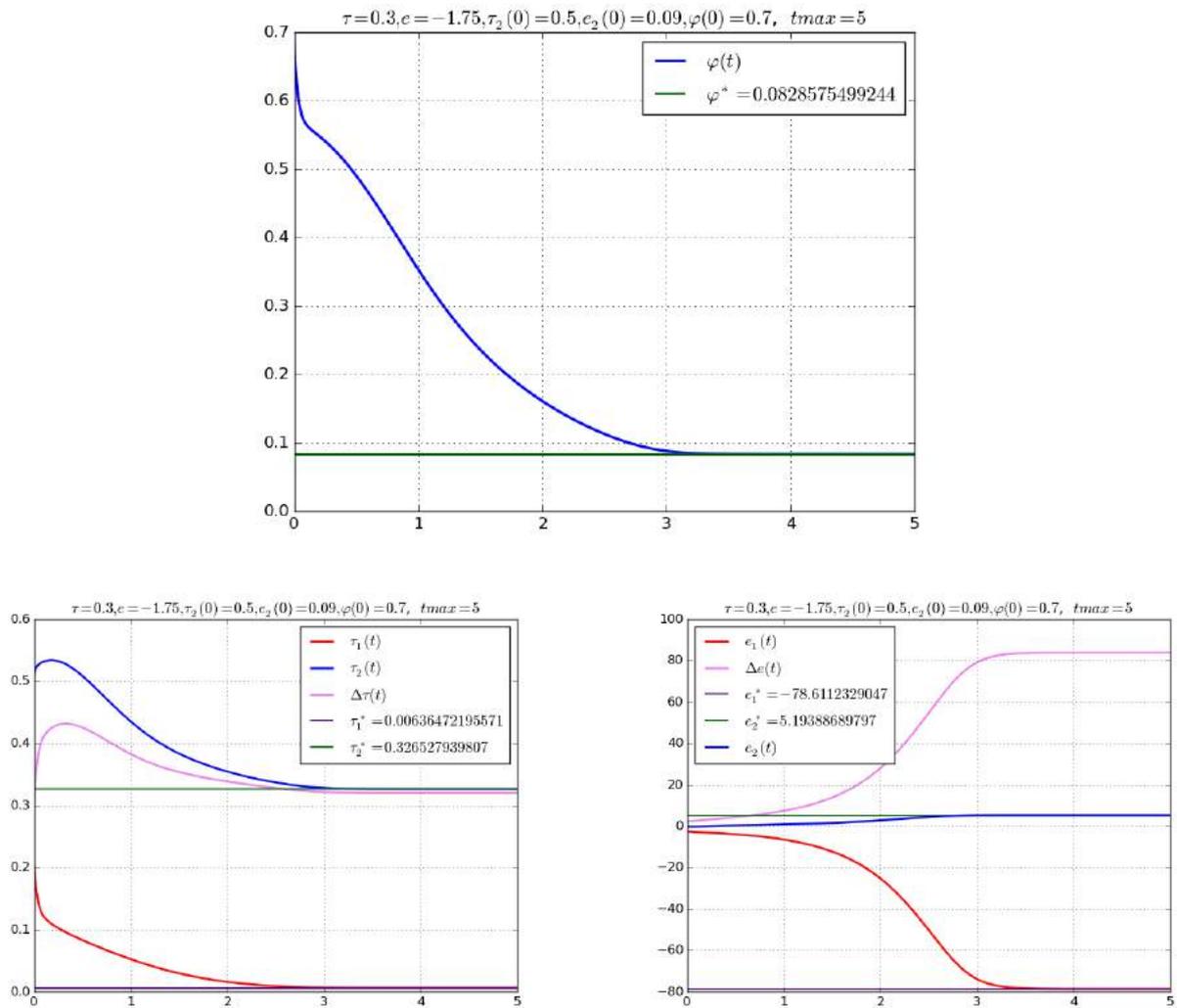


FIGURE 6.6 – Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, -1.75)$ dans la zone spinodale. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.5$, $e_2(0) = 0.09$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 5$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ_2^* , e_2 vers la valeur de e_2^* . Alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_1^*, e_1^*) . Ceci traduit le fait que φ tend vers une valeur comprise entre 0 et 1.

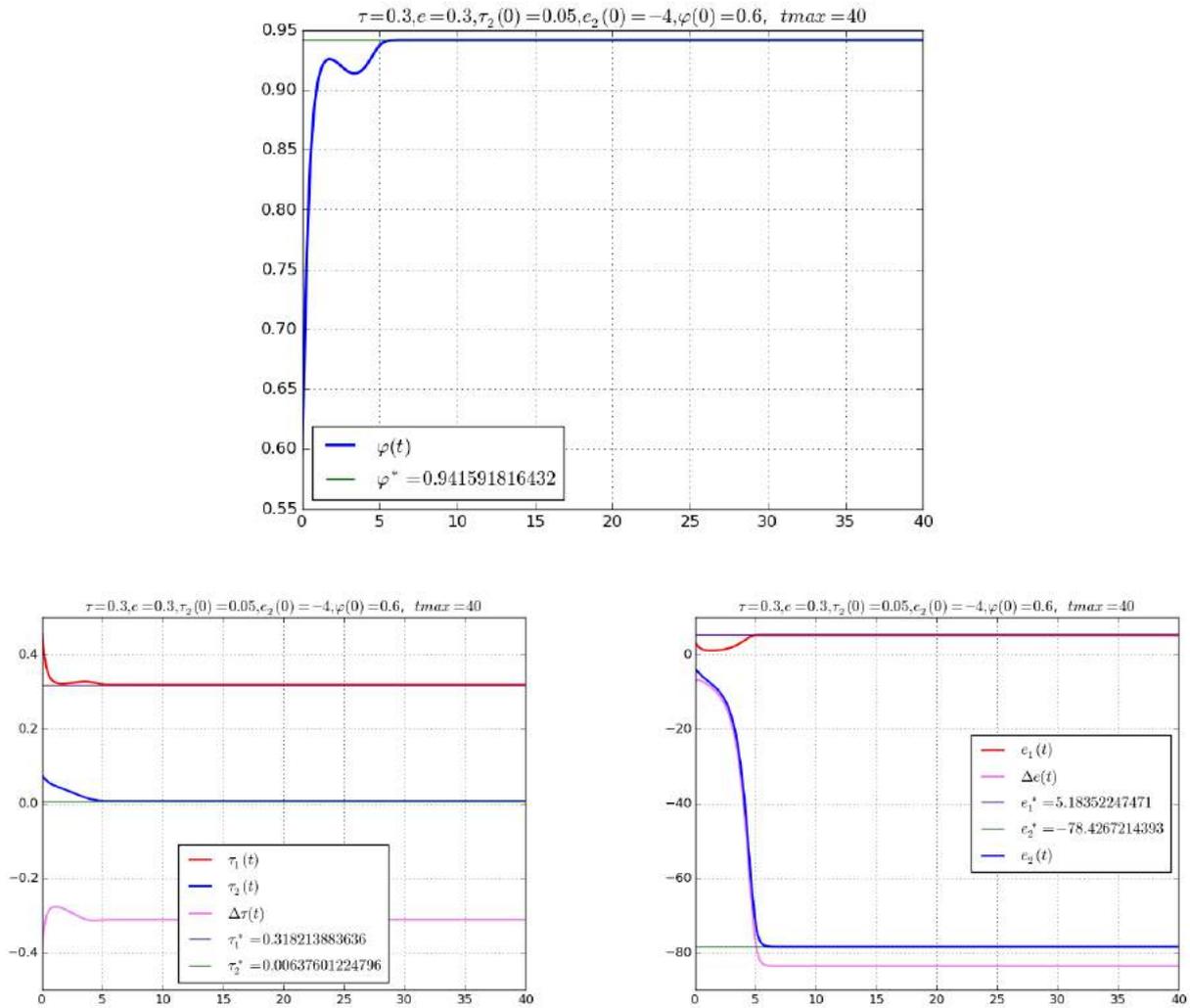


FIGURE 6.7 – Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.05, e_2(0) = -4$ et $\varphi(0) = 0.6$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $tmax = 40$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ_2^* , e_2 vers la valeur de e_2^* . Alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_1^*, e_1^*) . Ceci traduit le fait que φ tend vers une valeur comprise entre 0 et 1.

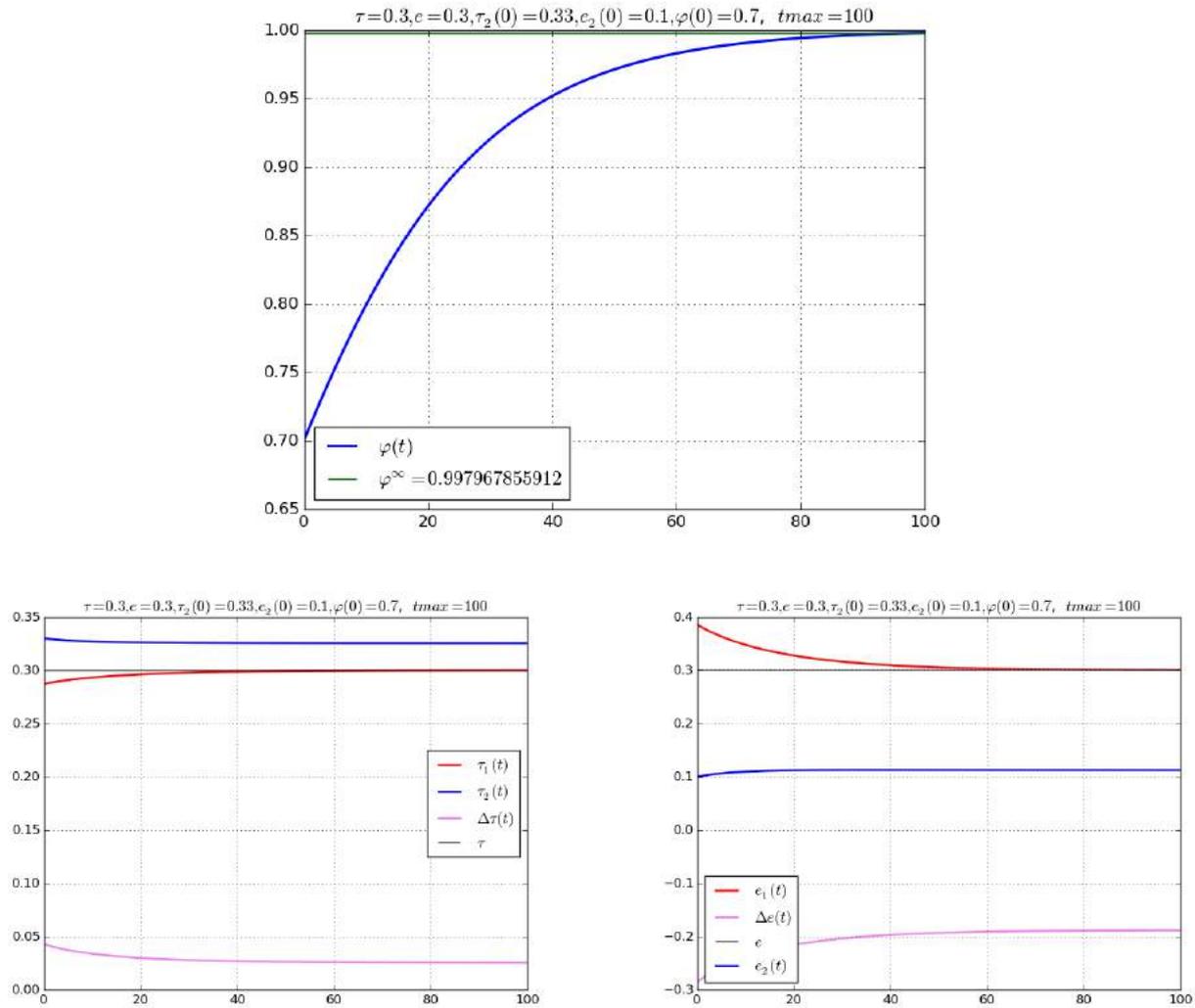


FIGURE 6.8 – Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.33, e_2(0) = 0.1$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 100$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ , e_1 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 1.

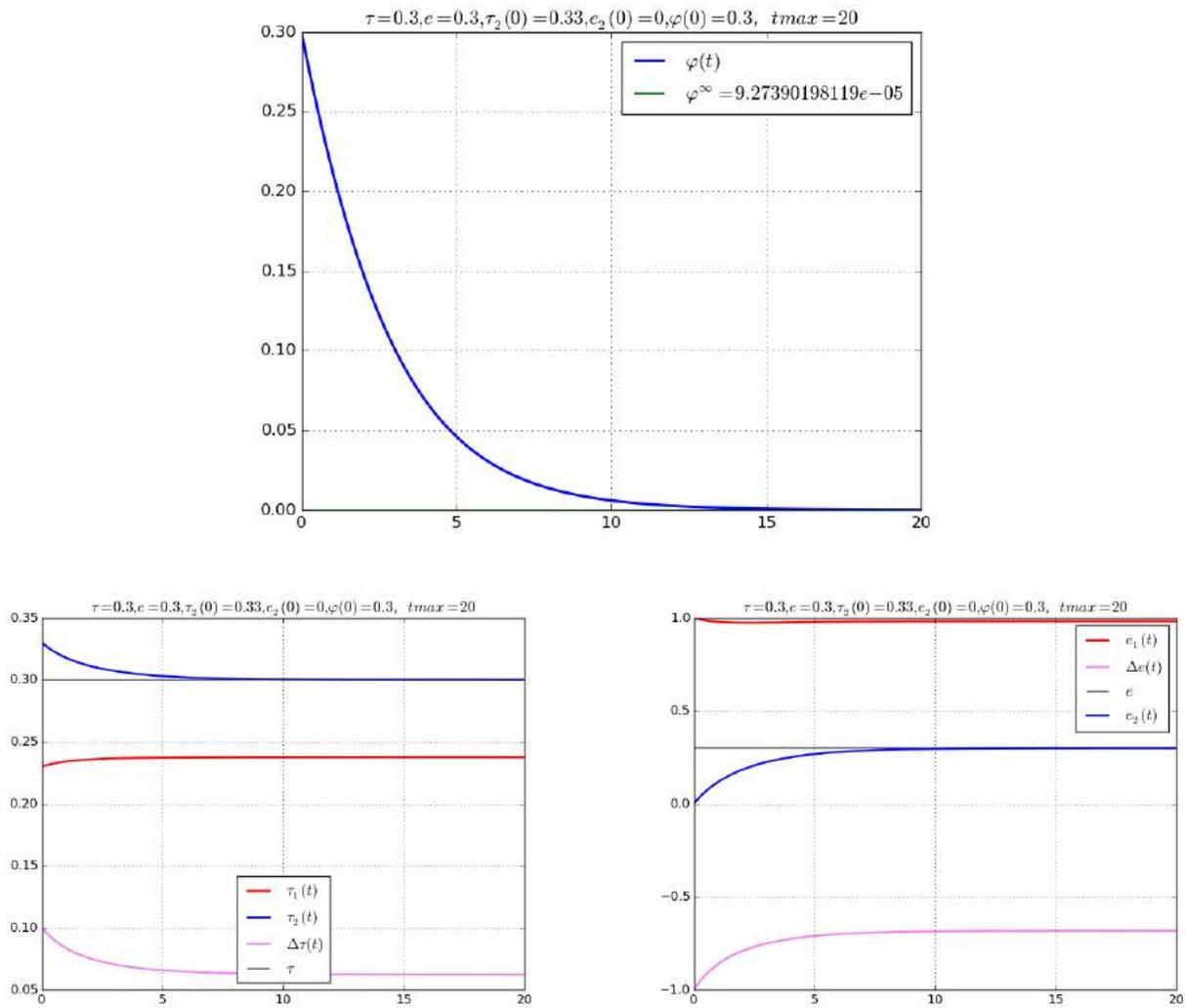


FIGURE 6.9 – Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.33, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 20$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ, e_2 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 0.

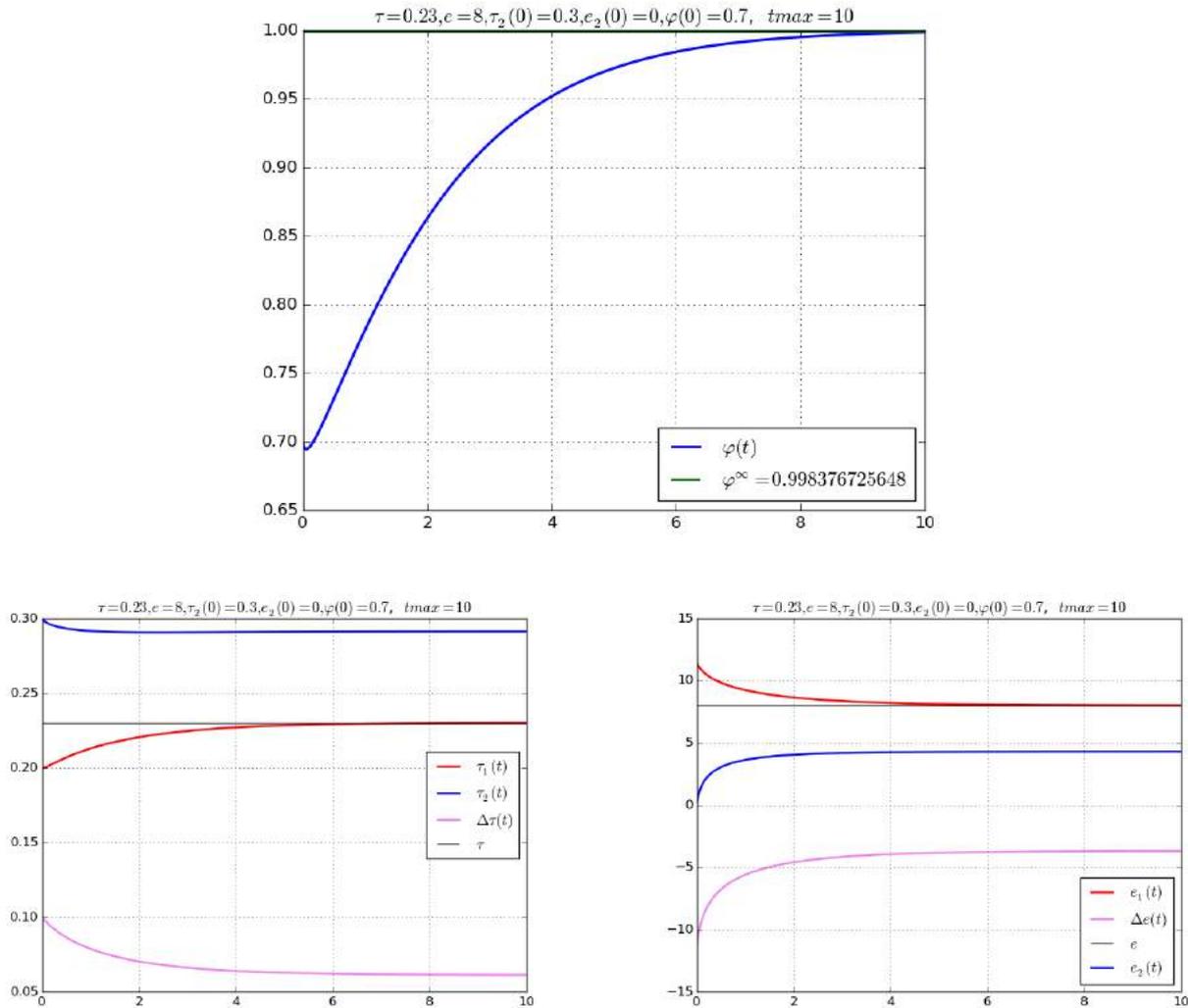


FIGURE 6.10 – Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.23, 8)$ dans la zone stable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.3, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 10$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ , e_1 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 1.

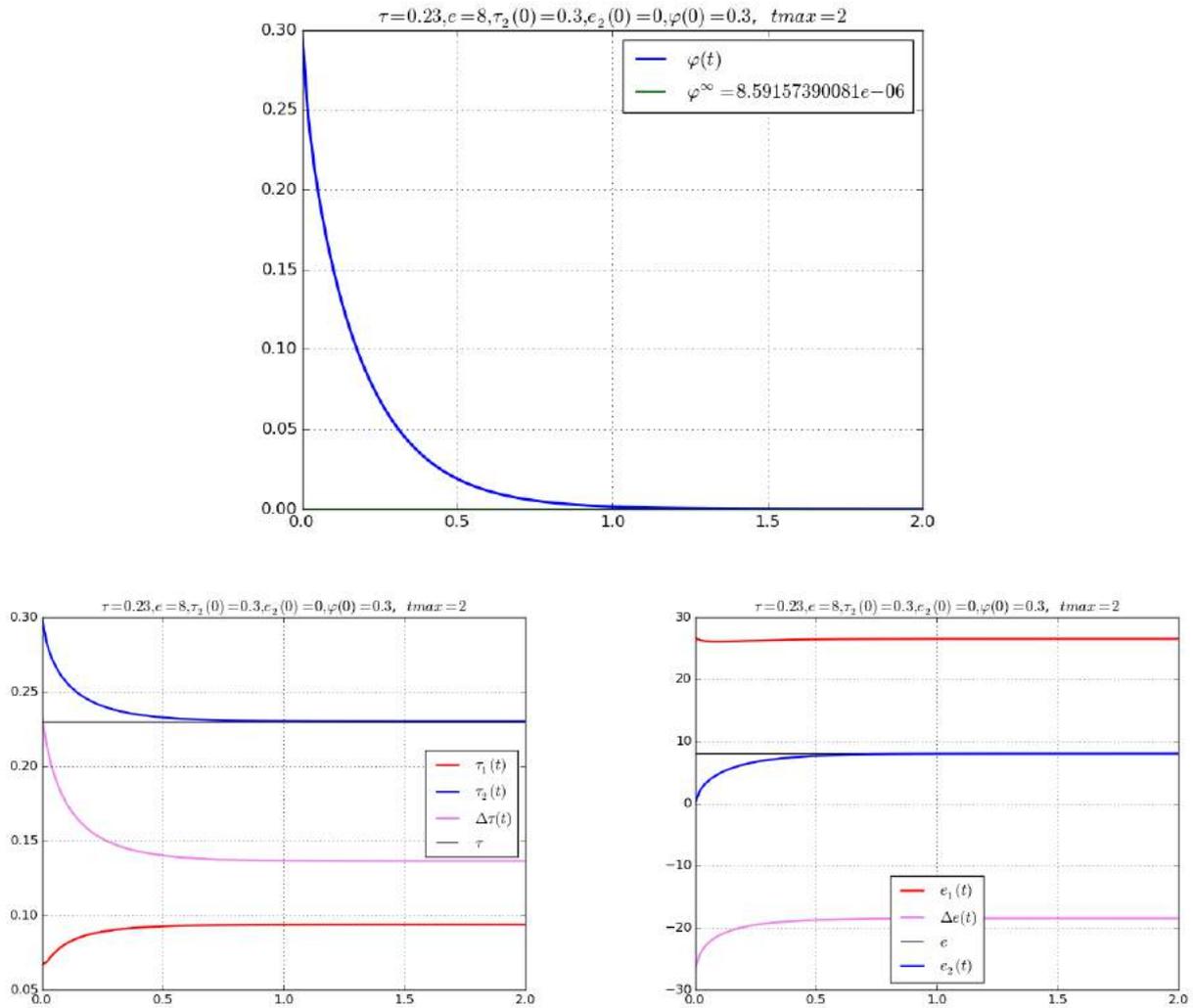


FIGURE 6.11 – Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.23, 8)$ dans la zone stable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.3, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 2$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ, e_2 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 0.

Analyse des résultats numériques obtenus pour les systèmes dynamiques (6.26)-(6.38). D'après les figures 6.2-6.3-6.4-6.5, on a observé numériquement la convergence en temps du vecteur $(\alpha, \varphi, \xi)^t$ solution du système (6.26) selon la donnée initiale $(\alpha(0), \varphi(0), \xi(0); \tau)$. Si (τ, e) est considéré dans la zone pure, alors l'équilibre atteignable est décrit par l'égalité des fractions. Cependant, pour un état (τ, e) métastable, on a évoqué deux genres d'équilibre : le premier décrit la coexistence des deux phases alors que le second est dans la phase pure caractérisé par l'égalité des trois fractions. Pour une donnée (τ, e) dans la zone spinodale, l'unique point d'équilibre atteignable est celui de coexistence de deux phases vérifiant l'égalité des pressions, températures et potentiels chimiques. On a constaté que si l'équilibre de mélange est atteignable alors la convergence nécessite un temps vraiment très petit par rapport aux autres cas. Notamment, pour le cas d'un état métastable dont la convergence se fait dans la même phase, on a vu que suivant la figure 6.4, on a eu besoin d'un temps énorme en comparaison avec les autres cas tests. Plus précisément, on a détecté un intervalle important de temps sur lequel la solution s'étend en apparaissant avoir convergé sans l'être. De même, les figures 6.6-6.7-6.8-6.10-6.9-6.11, ont illustré des résultats similaires pour le système dynamique (6.38). On a tiré que la valeur de la fraction massique 0 ou 1 indique dans ce cas la présence d'une phase pure mais ceci ne détermine pas nécessairement s'il s'agit d'une phase liquide ou vapeur. Néanmoins, comme on a réalisé les mêmes cas tests pour les deux systèmes dynamiques (6.26)-(6.38), on a dû alors faire une comparaison entre les résultats obtenus pour les deux systèmes. On constate que le système dynamique en fractions (6.26) possède un avantage important au niveau de temps de convergence. Il est plus rapide que le système (6.38) pour la majorité des cas tests.

6.4 Conclusion

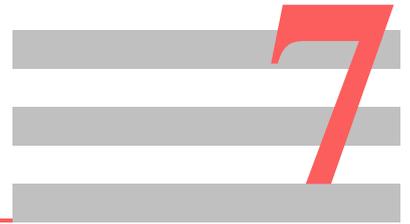
Dans ce chapitre, on a considéré un mélange non isotherme de deux sous-systèmes décrits par la même entropie de van der Waals et constituant un même fluide. L'équilibre thermodynamique du mélange est donné par un problème de maximisation sous les contraintes de conservation de masse, d'énergie et non miscibilité avec absence de vide. D'abord, on a étudié les équilibres de ce problème de minimisation (6.7) sous les contraintes (6.8). Les maximiseurs sont les états de liquide et vapeur purs, stables, métastables et les états inadmissibles de la zone spinodale, et les états de coexistence qui vérifient l'égalité de pression, température et potentiel chimique. Comme on a mentionné dans le chapitre précédent, cette caractérisation n'est pas suffisante pour caractériser un état métastable à l'équilibre thermodynamique, pour cela on a introduit la dépendance du temps pour arriver à une caractérisation dynamique. On a repris la même technique pour construire un tel système dynamique. On impose que le système maximise l'entropie du mélange donnée par (6.22) et que ses équilibres ne sont que les états purs (stables et métastables) et l'état de coexistence défini par le théorème 43. Deux choix de variables peut être observés pour créer le système dynamique répondant à nos vœux. Un premier en (α, φ, ξ) , un deuxième en $(\varphi := \varphi_1, \Delta\tau := \tau_2 - \tau_1, \Delta e := e_2 - e_1)$.

Le premier se retrouve dans des systèmes d'équations aux dérivées partielles diphasiques homogènes. On en étudiera aussi le couplage à de tels systèmes d'EDP dans la dernière partie. En utilisant une technique de stabilité de Lyapunov, on a étudié la stabilité de chaque équilibre pour chaque système dynamique.

Le système dynamique en fractions de masse, de volume, d'énergie (6.26) permet de récupérer tous les états possibles, même les états de phase pure. Celles-ci sont identifiées par l'égalité des fractions massiques, volumiques et énergétiques comprises entre 0 et 1 strictement. Pour le second système dynamique, on observe que l'indice $i = 1$ ou $i = 2$ n'indique pas la nature de la phase (liquide ou vapeur) mais décrit le sous-système 1 ou 2. Par exemple, le fait que $\varphi = 0$ ne signifie pas l'absence de la phase liquide mais que la phase liquide est à l'équilibre.

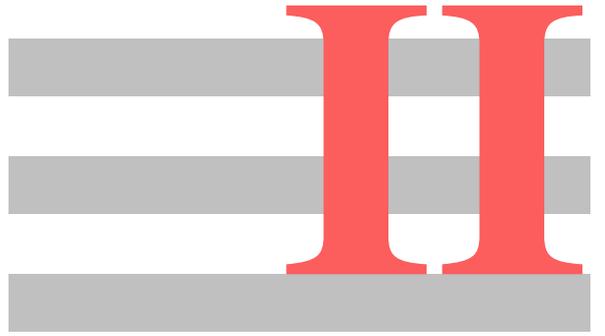
Enfin, on a réalisé des simulations numériques sous *Python* pour illustrer les différents états d'équilibres et leur bassins d'attractions associés. La technique est toujours la même : on initialise chaque système dynamique et on laisse le système dynamique évoluer jusqu'à atteindre l'équilibre asymptotique après un certain temps. On a constaté que le système dynamique (6.26) converge plus rapidement que l'autre système (6.38). Ainsi, on peut dire dans le cas non -isotherme, le système en fractions est aussi le meilleur

en terme de vitesse de convergence.



Conclusion de la partie I

Dans cette partie, on a introduit le cadre essentiel permettant la description mathématique et thermodynamique de la transition de phase liquide vapeur. Toute l'étude était portée avec la loi d'état de van der Waals. Dans un premier temps, on a détaillé les propriétés de cette loi avec les deux configurations isotherme et non-isotherme. De plus, on a trouvé le lien entre un résultat fondamental d'analyse convexe connu par le théorème de Carathéodory [Roc97] et la loi physique réputée par la règle de phases de Gibbs [Gib78]. Ceci nous a permis d'obtenir un résultat important dans la suite portant sur le nombre de phases maximale atteignable à l'équilibre pour tout travail avec la loi d'état de van der Waals. On a alors retrouvé le fait qu'on peut pas observer plus de deux phase à l'équilibre avec cette équation d'état. Ensuite, on a abordé l'étude des problèmes d'optimisation sous contraintes de conservation de masse, d'énergie et non miscibilité. Ceci nous a permis de caractériser tous les états d'équilibre sans caractérisation spécifique pour les états métastables qui constituent le cœur de ce travail. Pour cette raison, une dépendance en temps a été introduite afin de caractériser la dynamique des variables d'états [JM16]. Divers choix de variables ont été introduits. Dans le cas isotherme, trois choix ont été étudiés ce qui a aboutit à la construction de trois systèmes dynamiques isothermes. Cependant, en non isotherme on a traité deux systèmes dynamiques dépendant de deux choix de variables. La technique utilisée pour étudier la stabilité des divers équilibres dans les deux cas isotherme et non isotherme était la même. Il s'agit d'une technique de stabilité de Lyapunov permettant la caractérisation des bassins d'attraction des équilibres. Des illustrations numériques obtenus par *Python* ont été exploitées tout au long de cette partie afin de visualiser au mieux les divers résultats théoriques. On a évoqué un résultat important par rapport aux travaux classiques qui concerne la valeur des fractions massique, volumique et énergétique attribuées à chaque phase. En effet, la valeur $\varphi = 0$ n'indique pas nécessairement l'absence de la phase liquide. Ainsi, on peut obtenir la description des phases pures incluant les métastables avec le système en fractions par le fait que ces fractions ne sont jamais nulles ce qui n'est pas classique. Finalement, on a observé numériquement l'efficacité de tels systèmes associés par rapport aux autres en terme de temps de convergence très petit avec un comportement plus simple en phases pures. Pour cela, on pense que les systèmes dynamiques en fractions sont les meilleurs candidats pour le couplage avec la dynamique des fluides.



Couplage avec la dynamique des fluides

Introduction pour la partie II

Dans cette partie, nous nous intéressons et étudions divers modèles d'écoulements diphasiques (isothermes et non isothermes). Puisque notre but principal concerne la modélisation des transitions de phase avec états métastables, nous considérons alors le fluide de van der Waals soumis à de fortes perturbations thermodynamiques. On suppose alors que la dynamique du fluide est décrit par un modèle moyenné compressible de type Euler. Afin de modéliser les transitions de phase, la partie hydrodynamique du modèle est couplée avec un terme source de relaxation qui porte sur le transfert massique. Comme on souhaite prendre en compte les états métastables, les équilibres des termes sources dans les modèles relaxés construits doivent être les états d'équilibre thermodynamique détectés dans la partie I, notamment les états purs liquide/vapeur, les états métastables et aussi les états de coexistence. Pour cela, on propose le couplage des systèmes dynamiques construits dans la partie I, avec les équations d'Euler. Une fois le modèle construit, on étudie les propriétés du système homogène associé telle que l'hyperbolicité et la structure des ondes. Dans cette partie, on commence l'étude théorique du problème de Riemann d'un système équivalent au système Euler isotherme. Il s'agit du p -système avec une loi d'état de van der Waals couplée avec la correction de Maxwell. Ensuite, dans le second chapitre on s'intéresse à des solutions particulières dites ondes progressives pour un p -système relaxé en considérant des termes sources provenant des systèmes dynamiques isothermes construits en partie I. Le but de chapitre est de comprendre les discontinuités du système limite du modèle introduit dans [JM16] par l'approche d'ondes progressives. Les deux derniers chapitres sont consacrés à la construction et l'étude des modèles de relaxation isothermes et non isothermes.

8.1 Quelques rappels

Le but de cette partie est de coupler les résultats de la thermodynamique obtenus dans la partie I avec la dynamique des fluides. On suppose que le fluide est compressible ce qui nous permet alors de travailler avec les équations d'Euler [GR91, GR96, LeV92]. Dans le cas isotherme, le système d'Euler est décrit par les deux équations suivantes

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + p(\rho)) = 0, \end{cases} \quad (8.1)$$

où $\rho = \rho(x, t)$ représente la masse volumique du fluide, $u = u(x, t)$ sa vitesse et $p(\rho)$ sa pression. La première équation du système (8.1) représente la conservation de la masse et la deuxième la conservation de la quantité de mouvement, obtenues par le principe fondamental de la dynamique. Le cœur de ce travail est de travailler avec une loi d'état qui nous permet à la fois de décrire la transition de phase liquide-vapeur

et en plus de détecter les états métastables. Landau et Lifschitz [LL69] les décrivent comme suit :

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

Étant donné que le système (8.1) est un système à deux équations et trois inconnues, on ferme le système en utilisant la loi de pression isotherme de van der Waals $p(\rho)$ [Cal85].

On donne maintenant quelques rappels vus dans la première partie. Si la température est fixe, alors un fluide ayant une masse $M > 0$ et occupant un volume $V > 0$ sera caractérisé à l'équilibre thermodynamique par une énergie libre notée $F : (M, V) \mapsto F(M, V)$, qui a la propriété d'une fonction positivement homogène de degré 1. Elle vérifie aussi la relation thermodynamique classique

$$dF = \mu M - pV, \quad (8.2)$$

avec μ le potentiel chimique du fluide et p sa pression. Ces deux potentiels s'écrivent alors sous la forme suivante

$$p(M, V) = -\frac{\partial F}{\partial V}(M, V) \quad \mu(M, V) = \frac{\partial F}{\partial M}(M, V). \quad (8.3)$$

On souhaite maintenant définir les potentiels comme des fonctions de ρ et non de τ . Ainsi, en définissant la masse volumique ρ du fluide, par $\rho = M/V$ et en utilisant la propriété PH1 de la fonction F , on peut définir l'énergie libre volumique f comme une fonction de la densité par

$$f(\rho) = \frac{1}{V}F(M, V) = F(\rho, 1). \quad (8.4)$$

Ensuite, en préservant la même notation p et μ pour la pression et le potentiel chimique intensifs respectivement, on retrouve la relation de Gibbs en intensif classique qui s'écrit

$$f(\rho) = \rho\mu(\rho) - p(\rho), \quad (8.5)$$

avec

$$\mu(\rho) = f'(\rho) \text{ et } \rho\mu'(\rho) = p'(\rho). \quad (8.6)$$

Dans [LL69], on trouve l'expression de l'énergie extensive F associée à la loi de van der Waals donnée par

$$F(M, V) = -a\frac{M^2}{V} + RT \left(M \log\left(\frac{M}{V - Mb}\right) - M \right). \quad (8.7)$$

En utilisant les relations (8.4)-(8.6), on obtient les expressions des potentiels thermodynamiques intensifs f , p , ρ relatifs à la loi d'état de van der Waals. Si la température T est fixe, la loi isotherme réduite de van der Waals est donnée par

$$\begin{aligned} f(\rho) &= -3\rho^2 + \frac{8}{3}\rho T \left(\log\left(\frac{3\rho}{3-\rho}\right) - 1 \right), \\ p(\rho) &= -3\rho^2 + \frac{8\rho T}{3-\rho}, \\ \mu(\rho) &= -6\rho + \frac{8}{3}T \log\left(\frac{3\rho}{3-\rho}\right) + \frac{8}{3} \left(\frac{3\rho T}{3-\rho} \right), \end{aligned} \quad (8.8)$$

pour $\rho \in]0, 3[$.

La pression p prend le profil de la courbe tracée dans la figure 8.1 dans le plan (ρ, p) pour une certaine température inférieure à la température critique. Les points ρ_- et ρ_+ sont les extrema locaux de la pression p . D'après la figure 8.1, on observe que la pression p est décroissante en fonction de la densité ρ entre les deux points ρ_- et ρ_+ ce qui n'est pas admissible physiquement. D'ailleurs cette zone de décroissance de la

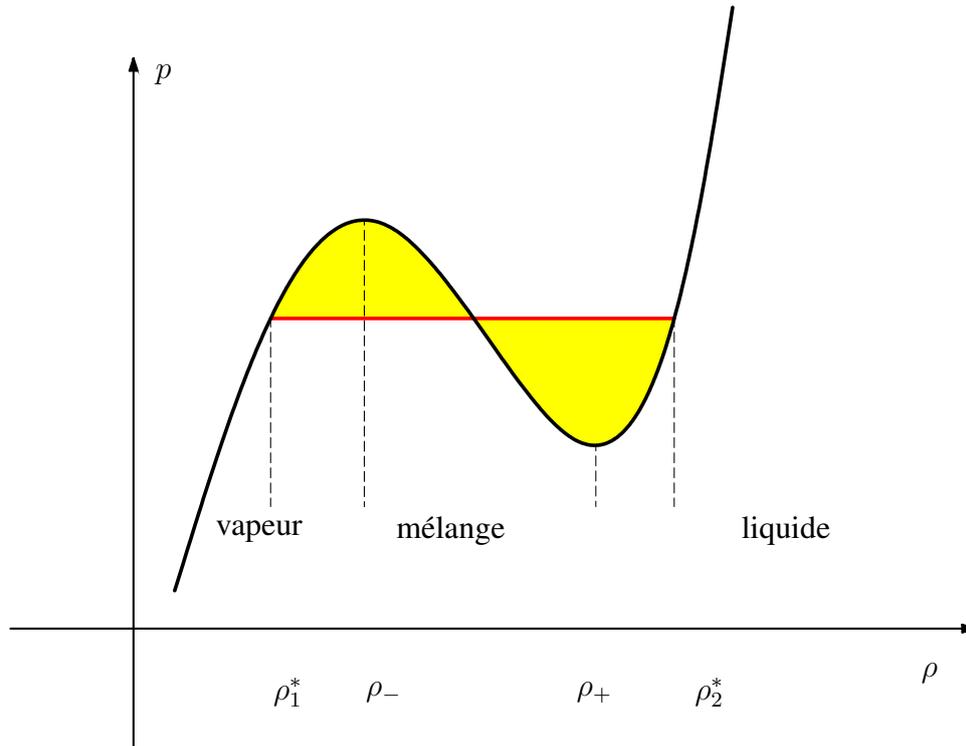


FIGURE 8.1 – Loi de pression de van der Waals et ligne de Maxwell.

pression (zone spinodale) correspond à une instabilité pour le système (8.1) puisque les valeurs propres de la Jacobienne du flux du système (8.1)

$$\lambda_1 = u - \sqrt{p'(\rho)}, \quad \lambda_2 = u + \sqrt{p'(\rho)}$$

deviennent complexes dans la zone spinodale, conduisant à une perte d'hyperbolicité. Pour corriger cette instabilité, la correction de Maxwell consiste à introduire le couple de densités (ρ_1^*, ρ_2^*) qui vérifie $p(\rho_1^*) = p(\rho_2^*)$ et $\mu(\rho_1^*) = \mu(\rho_2^*)$ où μ est le potentiel chimique de van der Waals. La zone métastable est celle qui correspond à l'intervalle de densités $]\rho_1^*, \rho_- [\cup]\rho_+, \rho_2^* [$. On note que si on adopte la correction de Maxwell en enlevant la partie colorée en jaune dans la figure 8.1, les états métastables seront éliminés ce que l'on ne veut pas.

Avant de présenter le plan de cette partie, il est important de présenter un système équivalent. Il s'agit du p -système isotherme

$$\begin{cases} \partial_t \tau - \partial_x u = 0, \\ \partial_t u + \partial_x p = 0, \end{cases} \quad (8.9)$$

avec $\tau = 1/\rho = V/M$ le volume spécifique du fluide, u sa vitesse et $p = p(\tau)$ sa pression. Cette fois toutes ces variables dépendent de couple spatio-temporel $(x, t) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}_+$ où x est une coordonnée lagrangienne.

Ce système s'obtient à partir des équations d'Euler (8.1) par un changement de variables. On détaille un peu ce passage dans la partie ci-dessous en se référant à l'ouvrage [GR96] et au travail [Wag87]. Pour cela, on pose $u = u(x, t)$ la vitesse du fluide, et on considère le système différentiel

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = u(x, t), \\ x(0) = \xi. \end{cases} \quad (8.10)$$

On note pour tout $\xi \in \mathbb{R}$, $t \rightarrow x(\xi, t)$ la solution de (8.10). Alors, (ξ, t) sont les coordonnées lagrangiennes associées à la vitesse u .

En définissant ensuite la fonction j par

$$j(\xi, t) = \frac{\partial x}{\partial \xi}(\xi, t), \quad (8.11)$$

on vérifie qu'elle satisfait la propriété suivante :

$$\frac{\partial j}{\partial t}(\xi, t) = j(\xi, t) \frac{\partial u}{\partial x}(x(\xi, t), t). \quad (8.12)$$

Ainsi, étant donné une fonction $\varphi = \varphi(x, t)$ exprimée en coordonnées Eulériennes, on désigne par $\overline{\varphi} = \overline{\varphi(x, t)}$ cette fonction en coordonnées lagrangiennes, c'est-à-dire

$$\overline{\varphi}(\xi, t) = \varphi(x(\xi, t), t).$$

En utilisant ensuite la relation (8.12), on démontre que :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\varphi}j) = j \left(\frac{\partial \overline{\varphi}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\varphi}u}{\partial x} \right).$$

Par suite, les équations du système (8.1) deviennent :

$$\begin{cases} \partial_t(\overline{\rho}j) = 0, \\ \partial_t(\overline{\rho}u.j) + j\overline{\partial_x p} = 0. \end{cases} \quad (8.13)$$

On enlève les barres pour simplifier les écritures, ce qui nous permet d'obtenir

$$\begin{cases} \partial_t(\rho j) = 0, \\ \partial_t(\rho u.j) + j\partial_x p = 0. \end{cases} \quad (8.14)$$

La première équation du système (8.14), donne

$$\rho j = \rho_0,$$

avec $\rho_0(\xi) = \rho(\xi, 0)$. Par conséquent, si on introduit le volume spécifique $\tau = \frac{1}{\rho}$, on obtient

$$j = \rho_0 \tau.$$

Donc l'équation

$$\frac{\partial j}{\partial t} = j \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial \xi}$$

est équivalente à

$$\rho_0 \frac{\partial \tau}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial \xi} = 0.$$

De la même façon, on démontre que la deuxième équation du système (8.14), s'écrit comme

$$\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial \xi} = 0.$$

Finalement, en introduisant la variable massique y telle que :

$$dy = \rho_0 d\xi,$$

on retrouve le p -système

$$\begin{cases} \frac{\partial \tau}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial y} = 0, \\ \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial y} = 0. \end{cases} \quad (8.15)$$

avec $p = p(\tau)$.

En résumé, on peut dire qu'il y a deux systèmes différents isothermes d'équations aux dérivées partielles pour un fluide compressible en dimension 1, chacun résulte du choix particulier de la coordonnée d'espace.

- Si on prend x la coordonnée de l'espace physique, et t le temps on obtient les équations d'Euler

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + p(\rho)) = 0, \end{cases} \quad (8.16)$$

qui décrivent respectivement la conservation de la masse et de la quantité de mouvement, où ρ , u sont la masse volumique et la vitesse de fluide.

- Si on choisit au lieu de la variable spatiale x une coordonnée matérielle y définie par :

$$y = \int_{x(t)}^x \rho(s, t) ds, \quad (8.17)$$

où $x(t)$ est une particule bien définie qui satisfait $x'(t) = u(x(t), t)$, ce changement de variables vérifie

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \rho(x, t), \quad \frac{\partial y}{\partial t} = -(\rho u)(x, t).$$

On obtient alors les équations en coordonnées lagrangiennes ou autrement dit le p -système :

$$\begin{cases} \frac{\partial \tau}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial y} = 0, \\ \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \end{cases} \quad (8.18)$$

avec $\tau = \frac{1}{\rho}$ le volume spécifique, et $\tilde{p}(\tau) = p(\frac{1}{\tau})$.

Remarque 24. Par la suite, on notera x la coordonnée matérielle.

D'après le travail de D.H. Wagner [Wag87], on adopte l'équivalence entre le p -système et le système d'Euler pour les solutions faibles. Ce qui justifie le fait qu'on travaille parfois avec le p -système et parfois avec le système d'Euler dans cette partie.

On rappelle que le but de cette deuxième partie est de coupler les systèmes dynamiques construits dans les cas isotherme et non-isotherme, avec la dynamique des fluides que ça soit en utilisant les coordonnées eulériennes ou les coordonnées lagrangiennes. Plus précisément, on utilise les systèmes dynamiques construits aux chapitres 5 et 6 comme termes sources de relaxation une fois couplée aux équations d'Euler ou au p -système. On s'amène alors à étudier des systèmes hyperboliques de relaxation. La structure générale des systèmes hyperboliques de relaxation est étudiée par exemple par Chen Levermore Liu [CLL94], les aspects numériques étant développés par Jin et Xin [JX95] pour le système du télégraphe puis par Chalons et Coulombel [CC08] pour l'approximation des équations d'Euler. Dans le contexte des écoulements diphasiques, on se réfère à Ambroso et al [ACCG09], le cas de la transition de phase avec états métastables étant introduit dans le travail de James Mathis [JM16]. On décrit maintenant la structure de relaxation pour un système de lois de conservation, en s'appuyant sur le travail [Mas15]. Un système hyperbolique de loi de conservation avec relaxation s'écrit sous la forme

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x f(w, y) = 0, \\ \partial_t y + \partial_x g(w, y) = Q(w, y), \end{cases} \quad (8.19)$$

où le vecteur (w, y) est une fonction des variables spatio-temporel $(x, t) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}_+$. La structure de relaxation est déterminée par le terme Q , qui est bien choisi de sorte que le vecteur (w, y) converge vers une variété d'équilibre notée \mathcal{E} et supposée être le graphe d'une certaine fonction y^* de la manière suivante

$$\mathcal{E} := \{(w, y) : Q(w, y) = 0\} = \{(w, y); y = y^*(w)\}. \quad (8.20)$$

Ainsi, en substituant l'équation dynamique sur y par la relation $y = y^*(w)$, on trouve l'équation d'équilibre qui s'établit comme

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_w f^*(w) = 0, \\ f^*(w) := f(w, y^*(w)). \end{cases} \quad (8.21)$$

8.2 Plan de cette partie

Dans le premier chapitre, on s'intéresse au problème à l'équilibre et on étudie le problème de Riemann pour le p -système (8.9) avec une loi d'état de van der Waals couplée avec la correction de Maxwell. Dans [VB04, DMV05] on trouve la résolution du problème de Riemann pour les équations d'Euler avec une loi d'état non convexe. On utilise une loi de pression p fonction du volume spécifique τ et ayant comme propriétés d'être continue sur $]0, +\infty[$, constante sur l'intervalle de volumes spécifiques de Maxwell $[\tau_2^*, \tau_1^*]$, strictement convexe sur $]0, \tau_2^*[$ et de changer de concavité sur $]\tau_1^*, +\infty[$. On adapte le travail de N.Seguin et E.Godlewski [GS06], la différence résidant, dans notre cas, au changement de concavité sur l'intervalle $]\tau_1^*, +\infty[$. On utilise le critère de Liu comme critère de sélection entropique [Liu76] qui s'interprète géométriquement dans le plan (τ, p) pour le cas du p -système. Cette interprétation simplifie la résolution du problème. C'est une des raisons pour laquelle on travaille en coordonnées lagrangiennes. La difficulté du travail réside dans le fait que la loi de pression n'est pas une fonction strictement convexe, ce qui nécessite la création d'ondes multiples [GR91, Wen72, GS06, Gel59] pour compléter la résolution.

Cependant, comme on a considéré le couplage avec la correction de Maxwell, les états métastables n'apparaissent pas dans ce chapitre. En revanche, dans [CF04] on trouve une étude du problème de Riemann pour un modèle décrivant la transition de phase avec la présence des états métastables. De même dans [VB04], on trouve la résolution du problème de Riemann pour les équations d'Euler avec des lois d'état non convexe de type cubiques. Dans le chapitre 10, on s'intéresse à l'étude du p -système étendu relaxé, dont les termes de relaxation sont étudiés en partie I chapitre 5. Ce système est similaire au système étudié par James et Mathis [JM16]. On s'intéresse à l'étude du système à l'équilibre associé et à ses solutions discontinues au problème de Riemann. Pour cela on étudie les ondes progressives du p -système relaxé. Cette méthode a été utilisée dans divers travaux tels que [CC08, FL12, Fan98, Cou17]. La difficulté de notre travail réside dans les expressions des termes sources dans le p -système étendu. On étudie les ondes progressives définies pour différents systèmes dynamiques et on démontre que, pour deux états de phases pures, le théorème de la variété stable/instable ne garantit pas l'existence d'une orbite hétérocline partant en $-\infty$ de l'état gauche et qui rejoint dans le futur l'état droit en $+\infty$.

Le chapitre 11 vient pour illustrer le couplage des systèmes dynamiques isothermes avec les équations d'Euler. D'une manière équivalente à ce qui a été fait dans le chapitre 5 de la partie I, on admet la construction de trois systèmes dynamiques isothermes suivants :

1. Système dynamique en $r = (\rho_1, \rho_2; \rho)^t$.

$$\begin{cases} \dot{\rho}_1 = -(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_2|\rho_1), \\ \dot{\rho}_2 = (\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_1|\rho_2), \end{cases} \quad (8.22)$$

avec ρ_i la densité de la phase i et $f(\cdot|\cdot)$ est l'énergie relative définie par

$$f(a|b) := f(a) - f(b) - \mu(b)(a - b). \quad (8.23)$$

2. Système dynamique en $r = (\alpha, \Delta\rho; \rho)^t$.

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \alpha(1 - \alpha)(f(\rho + \alpha\Delta\rho) - f(\rho - (1 - \alpha)\Delta\rho) \\ \quad - \alpha(\Delta\rho)\mu(\rho - (1 - \alpha)\Delta\rho) - (1 - \alpha)(\Delta\rho)\mu(\rho + \alpha\Delta\rho)), \\ \dot{\Delta\rho} = \alpha(1 - \alpha)(\Delta\rho)^2(\rho - (1 - \alpha)\Delta\rho) - \mu(\rho + \alpha\Delta\rho), \end{cases} \quad (8.24)$$

avec α la fraction volumique de la phase 1 et $\Delta\rho := \rho_2 - \rho_1$ l'écart des densités entre les deux phases.

3. Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi; \rho)^t$.

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \alpha(1 - \alpha)\left(p\left(\frac{\varphi\rho}{\alpha}\right) - p\left(\frac{(1 - \varphi)\rho}{1 - \alpha}\right)\right), \\ \dot{\varphi} = \varphi(1 - \varphi)\left(\mu\left(\frac{(1 - \varphi)\rho}{1 - \alpha}\right) - \mu\left(\frac{\varphi\rho}{\alpha}\right)\right), \end{cases} \quad (8.25)$$

avec φ la fraction massique de la phase 1.

Chacun de ces trois systèmes ci-dessus est construit d'une manière à préserver les propriétés suivantes

- Il dissipe en temps l'énergie du mélange définie par

$$\begin{aligned} F : \mathbb{R}^2 &\rightarrow \mathbb{R} \\ (r; \rho) &\mapsto \alpha_1(r; \rho)f(\rho_1(r; \rho)) + \alpha_2(r; \rho)f(\rho_2(r; \rho)), \end{aligned} \quad (8.26)$$

avec f l'énergie libre de van der Waals isotherme donnée par l'expression (8.8) et r est le vecteur de variables admissibles.

- Ses équilibres coïncident avec l'équilibre thermodynamique : phases pures dont les états métastables et états de coexistence.

Les systèmes (8.22), (8.24), (8.25) correspondent à une adaptation des systèmes (5.25), (5.34) et (5.43) introduits au chapitre 5 de la partie I en coordonnées eulériennes. En suivant le travail de [JM16], on couple les deux systèmes dynamiques (8.24)-(8.25) avec les équations d'Euler (8.1). On présente des résultats numériques pour illustrer le profil de certaines solutions associées au problème de Riemann. L'approximation du système d'Euler (8.1) couplé aux systèmes dynamiques (8.22) à (8.25) est réalisée par une méthode de VF avec splitting en temps. La partie convective est approchée par un flux numérique HLLC. Concernant l'approximation du terme source, on considère deux approches : une relaxation "classique" utilisant des sous pas de temps et une relaxation "instantanée" correspondant à une projection sur l'équilibre du système dynamique. Finalement, le dernier chapitre étend le travail du chapitre 11 au cas non-isotherme. Le but sera de construire un modèle homogène de relaxation non-isotherme qui permet de décrire la transition de phase et de capter les états métastables comme c'est fait dans [Hur17, Mat17]. Pour cela, on considère le système dynamique en fonction de $(\alpha, \varphi, \xi; \tau, e)^t$, avec α la fraction volumique de la phase 1, φ la fraction massique de la phase 1, ξ la fraction énergétique de la phase 1, τ le volume spécifique et e l'énergie interne du fluide. On a vu dans le chapitre 6 de la partie I la construction d'un tel système qui s'écrit sous la forme suivante

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \alpha(1 - \alpha)\left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)}\right), \\ \dot{\varphi} = \varphi(1 - \varphi)\left(\frac{\mu(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{\mu(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)}\right), \\ \dot{\xi} = e\left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)}\right), \end{cases} \quad (8.27)$$

avec les τ_i et e_i pour $i = 1, 2$, vérifiant les relations suivantes

$$\begin{aligned}
\tau_1(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{\alpha\tau}{\varphi}, \\
\tau_2(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}, \\
e_1(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{\xi e}{\varphi}, \\
e_2(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{(1-\xi)e}{1-\varphi},
\end{aligned} \tag{8.28}$$

$$\frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{e - e_1}{e_2 - e_1}, \tag{8.29}$$

p , T et μ sont respectivement la pression, la température et le potentiel chimique de van der Waals données par les expressions suivantes

$$\begin{aligned}
p(\tau, e) &= \frac{R}{C_v(\tau - b)} \left(e + \frac{a}{\tau} \right) - \frac{a}{\tau^2}, \\
T(\tau, e) &= \frac{e + \frac{a}{\tau}}{C_v},
\end{aligned} \tag{8.30}$$

$$\mu(\tau, e) = \frac{R\tau}{C_v(\tau - b)} \left(e + \frac{a}{\tau} \right) - \frac{a}{\tau} - \frac{e + \frac{a}{\tau}}{C_v} s(\tau, e) + e,$$

où a , b , R et C_v sont les constantes relatives à la loi d'état de van der Waals.

Ensuite, on couple le système dynamique ci-dessus (8.27), avec les équations d'Euler suivantes, en posant $\rho = \frac{1}{\tau}$

$$\begin{cases}
\partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\
\partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + p) = 0, \\
\partial_t(\rho E) + \partial_x(\rho u E + up) = 0,
\end{cases} \tag{8.31}$$

avec ρ la densité du fluide, u sa vitesse, p sa pression et E son énergie totale donnée par $E = \frac{1}{2}u^2 + e$ où e est l'énergie interne du fluide. On montre dans un premier temps la dérivation du modèle et ensuite on étudie l'hyperbolicité du système homogène associé. On complète le chapitre par des illustrations numériques obtenues par relaxation "classique".

Problème de Riemann pour le p -système avec une loi d'état de van der Waals avec correction de Maxwell

9.1 Introduction

On considère le modèle du p -système barotrope isotherme, défini par le système d'équations aux dérivées partielles suivantes :

$$\begin{cases} \partial_t \tau - \partial_x u = 0, \\ \partial_t u + \partial_x p = 0, \end{cases} \quad (9.1)$$

avec τ le volume spécifique du fluide, u sa vitesse et $p = p(\tau)$ sa pression. Toutes ces quantités dépendent du couple spatio-temporel $(x, t) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}_+$, x désignant la variable Lagrangienne. La première équation du système (9.1) représente la conservation de la masse alors que la deuxième décrit la conservation de la quantité de mouvement obtenue par le principe fondamental de la dynamique. On définit le vecteur d'états admissibles $w = (\tau, u)^t$ dans l'espace $\Omega = \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}$. Ainsi le p -système (9.1) s'écrit sous la forme conservative suivante

$$\partial_t w + \partial_x f(w) = 0, \quad (9.2)$$

avec f le flux donné par $f(w) = (-u, p(\tau))^t$, $\forall w \in \Omega$. Dans la partie I, on a vu comment cette loi de pression p contient tout le comportement thermodynamique du fluide incluant le changement de phase entre le liquide et sa vapeur. Si p est la pression isotherme de van der Waals, alors on observe, en se référant à la figure 3.1, que pour une température inférieure à la température critique, la pression est caractérisée par une partie du domaine sur lequel $p'(\tau) > 0$. Ceci implique l'instabilité du p -système puisque la vitesse du son $c(w) = \sqrt{-p'(\tau)}$ devient complexe pour tout état w dans cette zone. Ainsi, pour régler cette instabilité, on couple la pression de van der Waals avec la ligne de Maxwell qui détermine l'unique couple (τ_2^*, τ_1^*) vérifiant $p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*)$ (voir la partie I pour plus de détails). On obtient une loi de pression caractérisée par une branche strictement convexe et une autre possédant un changement de concavité séparées par un segment voir la figure 9.2. La pression p possède une zone constante définie par le segment $[(\tau_2^*, p(\tau_2^*)), (\tau_1^*, p(\tau_1^*))]$ dans le plan (τ, p) . On note que cette correction implique la dégénérescence du p -système car, pour tout $\tau \in [\tau_2^*, \tau_1^*]$, les valeurs propres $\pm \sqrt{-p'(\tau)}$ coïncident avec la valeur nulle. De plus, l'ensemble des vecteurs propres associés ne constitue pas une base de \mathbb{R}^2 . Dans ce chapitre, nous résolvons le problème de

Riemann, ce qui correspond à résoudre le problème de Cauchy pour une donnée initiale

$$w(x, 0) = \begin{cases} w_L & \text{si } x < 0, \\ w_R & \text{si } x > 0, \end{cases} \quad (9.3)$$

où w_L, w_R sont deux états admissibles dans le domaine Ω . Pour cela on adapte l'étude réalisée dans [GS06] du problème de Riemann pour le p -système muni d'une loi d'état non convexe différente. Son graphe est présenté en figure 9.1 et correspond à deux branches strictement convexes, séparées par un segment dans le plan (τ, p) . Dans un premier temps, on donne toutes les propriétés de la loi d'état considérée et les hypothèses nécessaires.

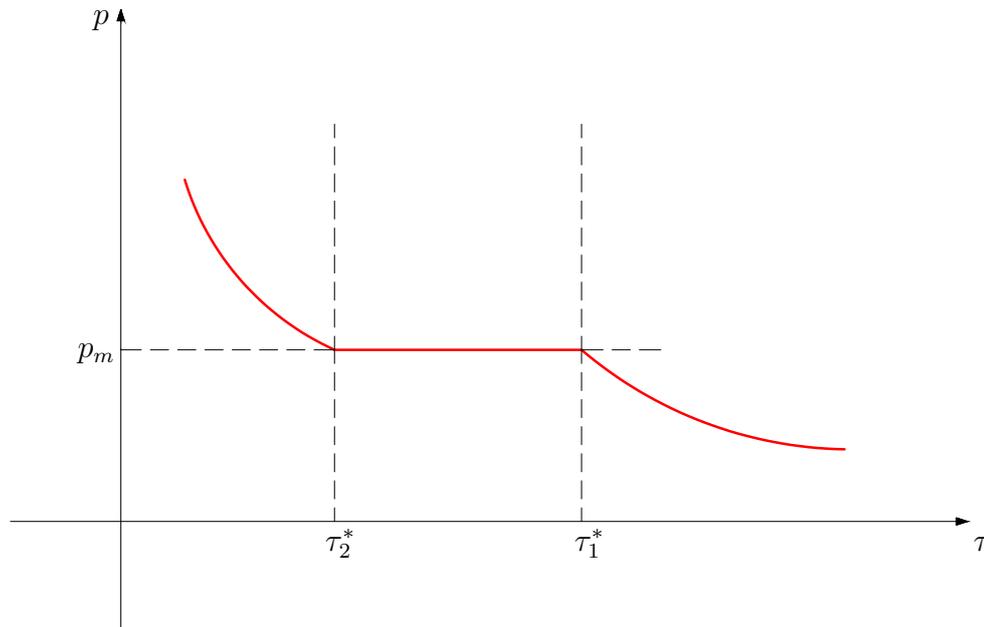


FIGURE 9.1 – loi de pression 1

Ensuite, on étudie l'hyperbolicité du p -système couplé avec cette loi de pression. La sélection des solutions admissibles se fait grâce au critère d'entropie de Liu [Liu76]. Ainsi, on caractérise l'ensemble des ondes de chocs et détente simples. Cependant, la non convexité de la loi de pression de van der Waals complique le travail. Elle entraîne la création d'ondes multiples (voir [GR91]). On aborde alors la construction de telles ondes multiples. Finalement, on étudie l'existence et l'unicité de solutions associées au problème de Riemann pour toute donnée initiale. Dans tout ce travail, on adapte les techniques décrites dans le travail de E.Godlewski et N.Seguin [GS06]. La différence dans notre étude est liée au changement de concavité pour $\tau > \tau_1^*$ ce qui crée une nouvelle difficulté au niveau de la construction des ondes multiples.

9.2 Hyperbolicité du p -système et critère de Liu

On considère la loi de pression p qui prend l'allure de la courbe présente dans la figure 9.2. On rappelle l'existence de deux volumes spécifiques τ_1^* et τ_2^* tels que $0 < \tau_2^* < \tau_1^*$ tels que $p(\tau_2^*) = p(\tau_1^*)$. On liste les propriétés de la pression p :

1. $p \in C(\mathbb{R}_+^*) \cap C^2((0, \tau_2^*] \cup [\tau_1^*, +\infty[)$.

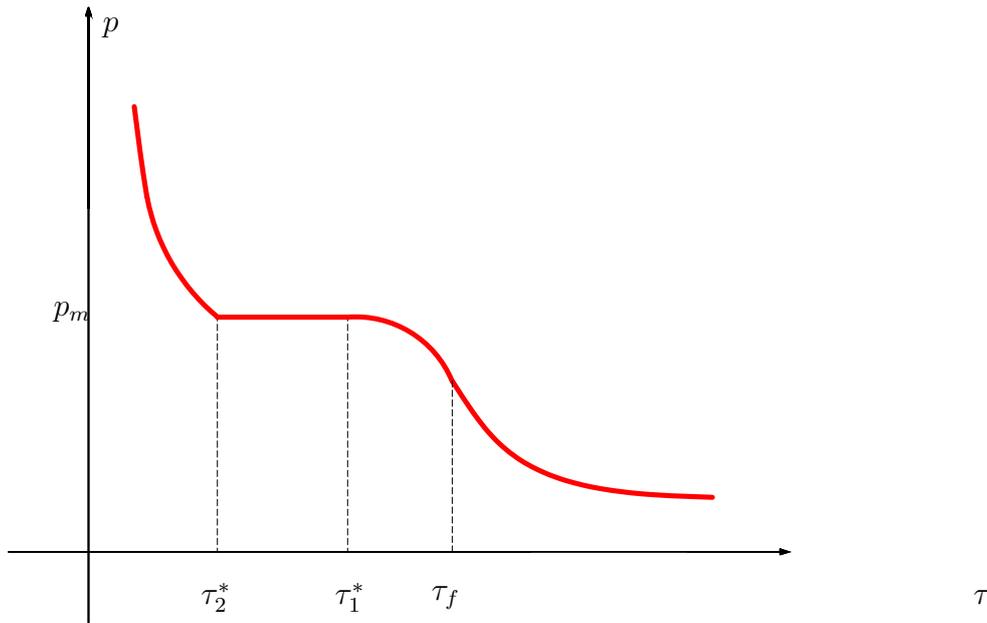


FIGURE 9.2 – loi de pression 2

2. $p'(\tau) < 0, \forall \tau \in]0, \tau_2^*] \cup [\tau_1^*, +\infty[.$
3. $p''(\tau) > 0, \forall \tau \in]0, \tau_2^*[\cup]\tau_f, +\infty[$ et $p''(\tau) < 0 \forall \tau \in]\tau_1^*, \tau_f[.$
4. $p(\tau) = p_m \forall \tau \in [\tau_2^*, \tau_1^*].$
5. $\lim_{\tau \rightarrow 0^+} p(\tau) = +\infty.$
6. $p(\tau) > p'(\tau_2^*)(\tau - \tau_2^*) + p(\tau_2^*) \forall \tau > \tau_1^*.$
7. $\int_{\tau_1^*}^{+\infty} \sqrt{-p'(\tau)} d\tau = +\infty.$

Dans ce chapitre, on considère l'absence de vide ce qui est traduit dans la dernière hypothèse. Le cas où cette dernière hypothèse n'est plus vérifiée est aussi traité dans [GS06] où les auteurs imposent la présence de vide décrit par $\tau = +\infty$ en s'appuyant sur les travaux [GR13, LS80].

On résume les propriétés principales de cette loi de pression : elle admet une région constante sur $[\tau_2^*, \tau_1^*]$, est strictement convexe sur $]0, \tau_2^*[$ et change de concavité sur $]\tau_1^*, +\infty[$. En particulier elle admet un point d'inflexion $\tau_f \in]\tau_1^*, +\infty[$. On introduit deux sous domaines de Ω :

$$\Omega_p = ((0, \tau_2^*) \cup (\tau_1^*, +\infty)) \times \mathbb{R} \text{ et } \Omega_m = [\tau_2^*, \tau_1^*] \times \mathbb{R}. \tag{9.4}$$

Proposition 50. *Le système (9.1) est strictement hyperbolique sur Ω_p et admet les deux valeurs propres réelles $\lambda_-(w) = -\sqrt{-p'(\tau)} < \lambda_+(w) = \sqrt{-p'(\tau)}$. Les deux champs associés sont vraiment non linéaires. Dans Ω_m le système (9.1) n'est pas strictement hyperbolique et les deux champs associés sont linéairement dégénérés.*

Démonstration. On écrit le système (9.1) sous la forme quasi-linéaire

$$\partial_t w + A(w) \partial_x w = 0, \text{ avec } A(w) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ p'(\tau) & 0 \end{pmatrix} \text{ et } w = \begin{pmatrix} \tau \\ u \end{pmatrix}.$$

Les valeurs propres de la matrice A sont les racines du polynôme caractéristique

$$|A - \lambda I| = \lambda^2 + p'(\tau) = 0$$

qui admet comme racines $\lambda_- = -\sqrt{-p'(\tau)} < \lambda_+ = \sqrt{-p'(\tau)}$.

Sur Ω_p , on a $p'(\tau) \neq 0$ ainsi les valeurs propres sont réelles et comme $\lambda_- < \lambda_+$ le système est alors strictement hyperbolique. On choisit $r_-(w) = \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{-p'(\tau)} \end{pmatrix}$ et $r_+(w) = \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{-p'(\tau)} \end{pmatrix}$ comme vecteurs propres associés aux valeurs propres $\lambda_-(w)$ et $\lambda_+(w)$ respectivement.

On constate que ces deux vecteurs sont linéairement indépendants sur Ω_p par suite ils constituent une base de \mathbb{R}^2 . On vérifie de plus que $\nabla_w \lambda_i(w) \cdot r_i(w) \neq 0$ pour $i = -, +$, ceci montre que les champs associés sont vraiment non linéaires.

En revanche sur Ω_m , on a $p'(\tau) = 0$ comme $p(\tau) = p_m \forall \tau \in [\tau_2^*, \tau_1^*]$. Par suite, le système n'est plus strictement hyperbolique puisque la matrice A admet une valeur propre double égale à la valeur nulle. Les vecteurs propres associés sont alors linéairement dépendants et ne constituent pas une base de \mathbb{R}^2 , ainsi le champ associé est linéairement dégénéré. \square

Dans la suite, on va désigner par ondes négatives les ondes associées à la valeur propre négative λ_- et par ondes positives celles associées à la valeur propre positive λ_+ . Afin de commencer l'étude des ondes, il est important d'abord de donner la définition de l'ensemble de Rankine-Hugoniot qui définit l'ensemble des états pouvant être connectés par une discontinuité.

Definition 51. On définit l'ensemble de Rankine-Hugoniot noté par $RH(w_L)$ comme étant l'ensemble des états $w_R \in \Omega$ qui peuvent être connectés à $w_L \in \Omega$ par une discontinuité. Il est donné par

$$RH(w_L) = \{w_R \in \Omega; \text{ pour } w_L \neq w_R, \exists \sigma(w_L, w_R) \in \mathbb{R} \text{ tel que} \\ -\sigma(w_L, w_R)(w_R - w_L) + (f(w_R) - f(w_L)) = 0\}. \quad (9.5)$$

Dans ce travail, on utilise le critère de Liu [Liu76] comme critère d'entropie pour sélectionner les discontinuités admissibles.

Definition 52. On dit qu'une discontinuité entre deux états, $w_L = (\tau_L, u_L) \in \Omega$ et $w_R = (\tau_R, u_R) \in \Omega$ est admissible au sens de Liu si et seulement si

$$\sigma(w_L, w_R) \leq \sigma(w_L, w), \quad (9.6)$$

$\forall w \in RH(w_L)$ et $\tau \in (\min(\tau_L, \tau_R), \max(\tau_L, \tau_R))$.

La condition de Liu se simplifie pour le p -système et admet une interprétation géométrique dans le plan (τ, p) .

Lemme 53. Soit $w_- \in \Omega$ et $w_+ \in RH(w_-)$ donné par (9.5). L'état w_- est connecté à w_+ par une discontinuité admissible au sens de Liu si et seulement si pour $\tau_- \neq \tau_+$, on a

$$\sigma(w_-, w_+) \left(\frac{p(\tau_+) - p(\tau_-)}{\tau_+ - \tau_-} - \frac{p(\tau) - p(\tau_-)}{\tau - \tau_-} \right) \geq 0, \quad (9.7)$$

$\forall \tau \in (\min(\tau_-, \tau_+), \max(\tau_-, \tau_+))$.

Démonstration. Par définition de l'ensemble de Rankine-Hugoniot on a :

$$\begin{cases} -\sigma(w_-, w_+)(\tau_+ - \tau_-) - (u_+ - u_-) & = 0, \\ -\sigma(w_-, w_+)(u_+ - u_-) + (p(\tau_+) - p(\tau_-)) & = 0. \end{cases}$$

En combinant de ces deux relations on obtient :

$$\sigma(w_-, w_+) = -\frac{(u_+ - u_-)}{(\tau_+ - \tau_-)}$$

et

$$(u_+ - u_-)^2 = -(p(\tau_+) - p(\tau_-))(\tau_+ - \tau_-).$$

Par suite on obtient

$$(\sigma(w_-, w_+))^2 = -\frac{p(\tau_+) - p(\tau_-)}{(\tau_+ - \tau_-)}.$$

En effectuant les mêmes calculs pour w_- et $w \in RH(w_-)$, on obtient

$$(\sigma(w_-, w))^2 = -\frac{p(\tau) - p(\tau_-)}{(\tau - \tau_-)}.$$

Si $\sigma(w_-, w_+) \geq 0$ l'inégalité $\sigma(w_-, w_+) \leq \sigma(w_-, w)$ donne

$$-\frac{p(\tau_+) - p(\tau_-)}{(\tau_+ - \tau_-)} \leq -\frac{p(\tau) - p(\tau_-)}{(\tau - \tau_-)},$$

soit encore

$$\frac{p(\tau_+) - p(\tau_-)}{(\tau_+ - \tau_-)} \geq \frac{p(\tau) - p(\tau_-)}{(\tau - \tau_-)}$$

et le lemme est démontré. On vérifie de la même façon que les inégalités sont vérifiées si $\sigma(w_-, w_+) \leq 0$. \square

Conséquence 1. L'inégalité (9.7) revient à comparer les pentes des segments dans le plan (τ, p) . Considérons w_- et w_+ deux états admissibles dans le domaine Ω . Supposons que la vitesse de discontinuité $\sigma(w_-, w_+)$ entre w_- et w_+ a un signe négatif, l'onde de choc est associée alors à la valeur propre négative λ_- . Si $\tau_- < \tau_+$ alors le segment joignant les deux points $(\tau_-, p(\tau_-))$ et $(\tau_+, p(\tau_+))$ doit être au dessous de la courbe $\{(\tau, p) \in (\tau_-, \tau_+) \times \mathbb{R}_+, p = p(\tau)\}$ dans le plan (τ, p) . De même, si $\tau_- > \tau_+$ le segment joignant les deux points $(\tau_-, p(\tau_-))$ et $(\tau_+, p(\tau_+))$ doit être au dessus de la courbe de p dans le plan (τ, p) . On obtient aussi un résultat similaire si on suppose que $\sigma(w_-, w_+)$ a un signe positif. La discontinuité entre w_- et w_+ étant alors associée à la valeur propre positive λ_+ .

9.3 Ondes simples

Afin de chercher la solution du problème de Riemann associée au p -système, on va commencer d'abord par caractériser les ondes négatives, ensuite on construit l'ensemble des ondes positives pour déduire à la fin l'intersection entre ces deux ensembles qui détermine la solution du problème de Riemann.

Comme la loi de pression change de concavité sur Ω (voir figure 9.2), une onde négative peut être une succession d'ondes de détentes et des discontinuités admissibles correspondant à la valeur propre négative λ_- . Dans un premier temps, on va construire l'ensemble des ondes de détentes simples négatives et l'ensemble des ondes de chocs simples négatives associées à la valeur propre négative λ_- . Ensuite, on va construire les ondes multiples négatives comme une succession de ces ondes simples.

9.3.1 Ondes simples de vitesses négatives

On désigne par $R_-(w_L)$ l'ensemble des états qui peuvent être connectés à w_L par une onde de détente négative et par $S_-(w_L)$ celui des états qui peuvent être connectés à w_L par une onde de choc négative vérifiant le critère de Liu.

L'ensemble $R_-(w_L)$ est décrit par le lemme suivant.

Proposition 54 (Caractérisation de l'ensemble $R_-(w_L)$). Soit Φ_- la fonction définie par

$$\Phi_-(\tau, w_L) = u_L + \text{sign}(\tau - \tau_L) \int_{\tau_L}^{\tau} \sqrt{-p'(v)} dv, \quad (9.8)$$

$\forall (\tau, w_L) \in \mathbb{R}_+^* \times \Omega$ avec $w_L = \begin{pmatrix} \tau_L \\ u_L \end{pmatrix}$. L'ensemble $R_-(w_L)$ est donné par :

1. Si $\tau_L < \tau_2^*$, $R_-(w_L) = \{(\tau, \Phi_-(\tau, w_L)), \tau \in (\tau_L, \tau_2^*)\}$.
2. Si $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$, $R_-(w_L) = \{(\tau, \Phi_-(\tau, w_L)), \tau \in [\tau_1^*, \tau_L]\}$.
3. Si $\tau_L > \tau_f$, $R_-(w_L) = \{(\tau, \Phi_-(\tau, w_L)), \tau \in (\tau_L, +\infty)\}$.

Démonstration. On rappelle qu'une onde de détente négative séparant deux états w_- et w est caractérisée par $I(w_-) = I(w)$ et $\lambda_-(w_-) < \lambda_-(w)$ où $I_-(w)$ est un invariant de Riemann associé à la valeur propre λ_- . Soit $I_-(w)$ un invariant de Riemann associé à la valeur propre λ_- . Il vérifie alors

$$\nabla_w I_-(w) \cdot r_-(w) = \begin{pmatrix} \frac{\partial I_-}{\partial \tau} & \frac{\partial I_-}{\partial u} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{-p'(\tau)} \end{pmatrix} = 0.$$

Ceci est équivalent à avoir

$$\frac{\partial I_-}{\partial \tau} + \frac{\partial I_-}{\partial u} \sqrt{-p'(\tau)} = 0.$$

En utilisant la méthode de Cartan, on a $\frac{d\tau}{1} = \frac{du}{\sqrt{-p'(\tau)}}$ ce qui donne

$$\sqrt{-p'(\tau)} d\tau = du.$$

Par intégration, on obtient

$$I_-(w) = u - \int^{\tau} \sqrt{-p'(v)} dv.$$

Comme on traite le cas d'une onde de détente négative, alors on doit vérifier :

$$\begin{cases} \lambda_-(w_L) < \lambda_-(w) \\ I_-(w_L) = I_-(w). \end{cases} \quad (9.9)$$

La première expression du système (9.9) donne $-\sqrt{-p'(\tau_L)} < -\sqrt{-p'(\tau)}$ qui est équivalent à

$$p'(\tau_L) < p'(\tau). \quad (9.10)$$

1. Soit $(\tau_L, u_L) \in \Omega$ tel que $\tau_L < \tau_2^*$. D'une part, comme p est strictement convexe pour tout $\tau \in]0, \tau_2^*[$, l'inégalité (9.10) est équivalente à

$$\tau_L < \tau.$$

D'autre part, la deuxième expression du système (9.9) donne

$$u_L - \int^{\tau_L} \sqrt{-p'(v)} dv = u - \int^{\tau} \sqrt{-p'(v)} dv$$

qui est équivalent à

$$u = u_L - \int^{\tau_L} \sqrt{-p'(v)} dv + \int^{\tau} \sqrt{-p'(v)} dv,$$

soit finalement $u = u_L + \int_{\tau_L}^{\tau} \sqrt{-p'(v)} dv$.

2. Soit $(\tau_L, u_L) \in \Omega$ tel que $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$. Dans cette zone p' est strictement décroissante comme p est strictement concave. Donc, on obtient

$$\tau < \tau_L.$$

En utilisant la deuxième expression du système (9.9), on déduit

$$u = u_L - \int_{\tau}^{\tau_L} \sqrt{-p'(v)} dv.$$

3. Soit $(\tau_L, u_L) \in \Omega$ tel que $\tau_L > \tau_f$. Ce cas est identique au premier cas car, dans cette zone, p' est croissante, ainsi on a :

$$u = u_L + \int_{\tau_L}^{\tau} \sqrt{-p'(v)} dv \text{ avec } \tau > \tau_L.$$

□

Maintenant, on passe à la caractérisation de l'ensemble $S_-(w_L)$. On rappelle que deux états $w_L = \begin{pmatrix} \tau_L \\ u_L \end{pmatrix}$ et $w = \begin{pmatrix} \tau \\ u \end{pmatrix}$ dans l'ensemble Ω sont séparés par une onde de choc négative de vitesse $\sigma(w_L, w) \leq 0$ si et seulement si les relations de Rankine-Hugoniot (9.5) sont vérifiées. On obtient alors :

$$\begin{cases} \sigma(\tau - \tau_L) = -u + u_L \\ \sigma(u - u_L) = p(\tau) - p(\tau_L) \end{cases}$$

ce qui donne

$$\begin{cases} \sigma = \frac{-u + u_L}{\tau - \tau_L} \\ \sigma = \frac{p(\tau) - p(\tau_L)}{u - u_L}. \end{cases}$$

Ainsi, on obtient $\frac{u - u_L}{(\tau - \tau_L)} = \frac{-p(\tau) + p(\tau_L)}{(u - u_L)}$ qui est équivalente à $(u - u_L)^2 = -(p(\tau_L) - p(\tau))(\tau - \tau_L)$.

On a finalement,

$$u - u_L = \pm \sqrt{(p(\tau) - p(\tau_L))(\tau_L - \tau)}. \quad (9.11)$$

Le lemme suivant caractérise l'ensemble $S_-(w_L)$ selon w . On se réfère aux figures 9.3 à 9.5 pour une illustration graphique.

Proposition 55 (Caractérisation de l'ensemble $S_-(w_L)$). Soit ψ_- la fonction définie par

$$\begin{aligned} \psi_- : \mathbb{R}_+^* \times \Omega &\rightarrow \mathbb{R} \\ (\tau, w_L) &\mapsto u_L + \text{sign}(\tau - \tau_L) \sqrt{(p(\tau) - p(\tau_L))(\tau_L - \tau)}. \end{aligned} \quad (9.12)$$

L'ensemble $S_-(w_L)$ est défini par :

1. Si $\tau_L < \tau_2^*$, $S_-(w_L) = \{(\tau, \psi_-(\tau, w_L)), \tau \in (0, \tau_L)\}$ (voir la courbe en bleu sur la figure 9.3).
2. Si $\tau_2^* \leq \tau_L \leq \tau_1^*$, $S_-(w_L) = \{(\tau, \psi_-(\tau, w_L)), \tau \in (0, \tau_c(\tau_L))\}$ (voir la courbe en bleu sur la figure 9.4) où $\tau_c(\tau_L)$ est l'abscisse de l'unique point d'intersection entre la courbe de p et la tangente à la courbe de p passant par $(\tau_L, p(\tau_L))$, autrement dit $\tau_c(\tau_L)$ est l'unique point de l'ensemble

$$\{\tau > \tau_1^*, p(\tau) - p(\tau_L) = p'(\tau)(\tau - \tau_L)\}. \quad (9.13)$$

3. Si $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$, $S_-(w_L) = \{(\tau, \psi_-(\tau, w_L)), \tau \in (0, \tau_b(\tau_L)) \cup (\tau_L, \tau_c(\tau_L))\}$ (voir courbe bleu en figure 9.5) où $\tau_b(\tau_L)$ est l'abscisse du point d'intersection entre la tangente de p en $(\tau_L, p(\tau_L))$ et la courbe de p sur l'intervalle $(0, \tau_2^*)$. Autrement dit, $\tau_b(\tau_L)$ est l'unique solution de l'équation

$$\{\tau < \tau_2^*; p(\tau) - p(\tau_L) = p'(\tau_L)(\tau - \tau_L)\}. \quad (9.14)$$

4. Si $\tau_f < \tau_L < \tau_d(\tau_1^*)$, où $\tau_d(\tau_1^*)$ est l'unique point de l'ensemble

$$\{\tau > \tau_1^*; p(\tau) - p(\tau_1^*) = p'(\tau_1^* + 0)(\tau - \tau_1^*)\}. \quad (9.15)$$

Alors, $S_-(w_L) = \{(\tau, \psi_-(\tau, w_L)); \tau \in (0, \tau_{b2}(\tau_L)) \cup (\tau_c(\tau_L), \tau_L)\}$, avec $\tau_{b2}(\tau_L)$ est l'unique point de l'ensemble

$$\{\tau < \tau_1^*; p(\tau) - p(\tau_c(\tau_L)) = p'(\tau_c(\tau_L))(\tau - \tau_c(\tau_L))\}. \quad (9.16)$$

$\tau_{b2}(\tau_L) < \tau_2^*$ est l'abscisse du point d'intersection de la tangente en $\tau_c(\tau_L)$ avec la courbe de p .

5. Si $\tau_L > \tau_d(\tau_1^*)$, alors

$$S_-(w_L) = \{(\tau, \psi_-(\tau, w_L)); \tau \in (0, \tau_b(\tau_1^*)) \cup (\tau_1^*, \tau_L)\},$$

avec $\tau_b(\tau_1^*)$ est défini par l'unique point de l'ensemble (9.14) pour $\tau_L = \tau_1^*$.

Démonstration. La caractérisation de l'ensemble $S_-(w_L)$ est déduite du critère de Liu donné par le lemme 53 et son interprétation géométrique dans le plan (τ, p) .

On détaille le cas 1. Si τ_L est tel que $\tau_L < \tau_2^*$, alors tout état $w = (\tau, u)^t \in \Omega$ est relié à $w_L = (\tau_L, u_L) \in \Omega$ par un choc simple si et seulement si $\tau < \tau_L$. En effet, supposons qu'il existe un état $w \in \Omega$ relié à w_L par une onde de choc simple tel que $\tau > \tau_L$. Alors par la convexité de p , la corde reliant $(\tau, p(\tau))$ à $(\tau_L, p(\tau_L))$ est au dessus de la courbe de p . Ceci contredit le critère de Liu. Les autres cas sont traités de la même façon en comparant chaque fois la position de l'état gauche par rapport à l'état droit ainsi que la position de la corde reliant ces deux points par rapport à la courbe.

Pour le dernier cas, on détermine d'abord le point $\tau_c(\tau_L)$ comme abscisse du point de tangence de la droite issue de w_L à la partie de la courbe de p pour $\tau > \tau_1^*$. Dans ce cas, $\tau_c(\tau_L)$ est inférieur à τ_L . On ne présente pas un graphe pour ce cas, par ailleurs il s'obtient facilement suivant la définition du point (9.15)-(9.16). \square

Dans la proposition suivante on liste quelques propriétés de la fonction Ψ_- qui seront utiles dans la suite pour avoir l'existence de la solution du problème de Riemann.

Proposition 56. *Propriétés de la fonction Ψ_- . La fonction ψ_- (9.12) vérifie les propriétés suivantes pour tout $w_L \in \Omega$:*

1. $\psi_-(\cdot, w_L) \in C^0(\mathbb{R}_+^*) \cap C^2((0, \tau_2^*) \cup [\tau_1^*, +\infty))$.
2. ψ_- est strictement croissante par rapport à τ , pour tout $\tau \in (0, \tau_2^*) \cup (\tau_1^*, +\infty)$.
3. ψ_- est strictement concave par rapport à τ , pour tout $\tau \in (0, \tau_2^*) \cup (\tau_f, +\infty)$.
4. ψ_- est strictement convexe par rapport à τ , pour tout $\tau \in (\tau_1^*, \tau_f)$.
5. $\lim_{\tau \rightarrow 0^+} \psi_-(\tau, w_L) = -\infty$.

Démonstration. La démonstration se fait en utilisant les propriétés de la pression p et les hypothèses de la loi de pression décrites au début de ce chapitre. \square

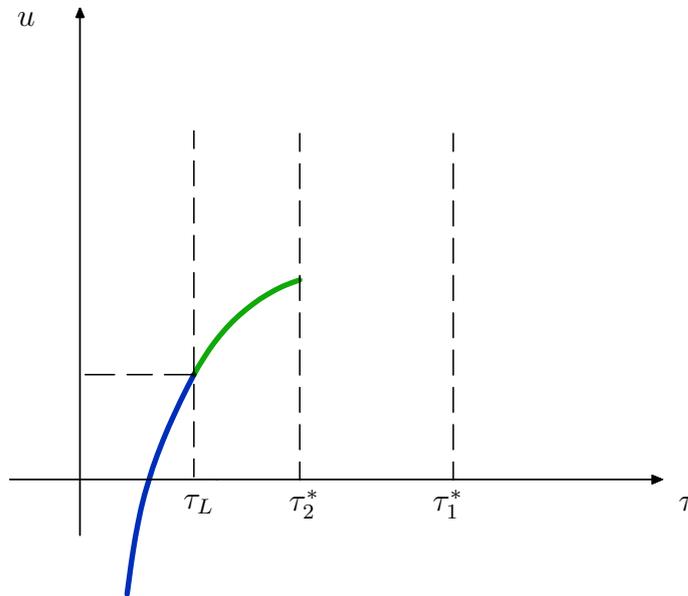
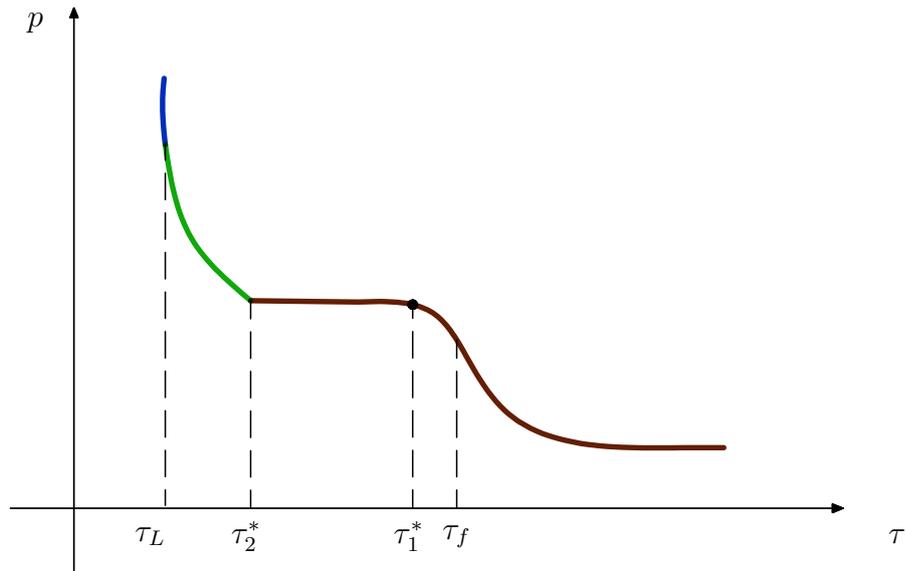


FIGURE 9.3 – Cas où $\tau_L < \tau_2^*$. La première représente les états reliés à w_L par une onde simple négative dans le plan (τ, p) et la deuxième celle dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleu peut être relié à $w_L = (\tau_L, u_L)$ par une onde de choc simple négative. La courbe en vert représente l'ensemble des états reliés à w_L par une onde de détente négative.

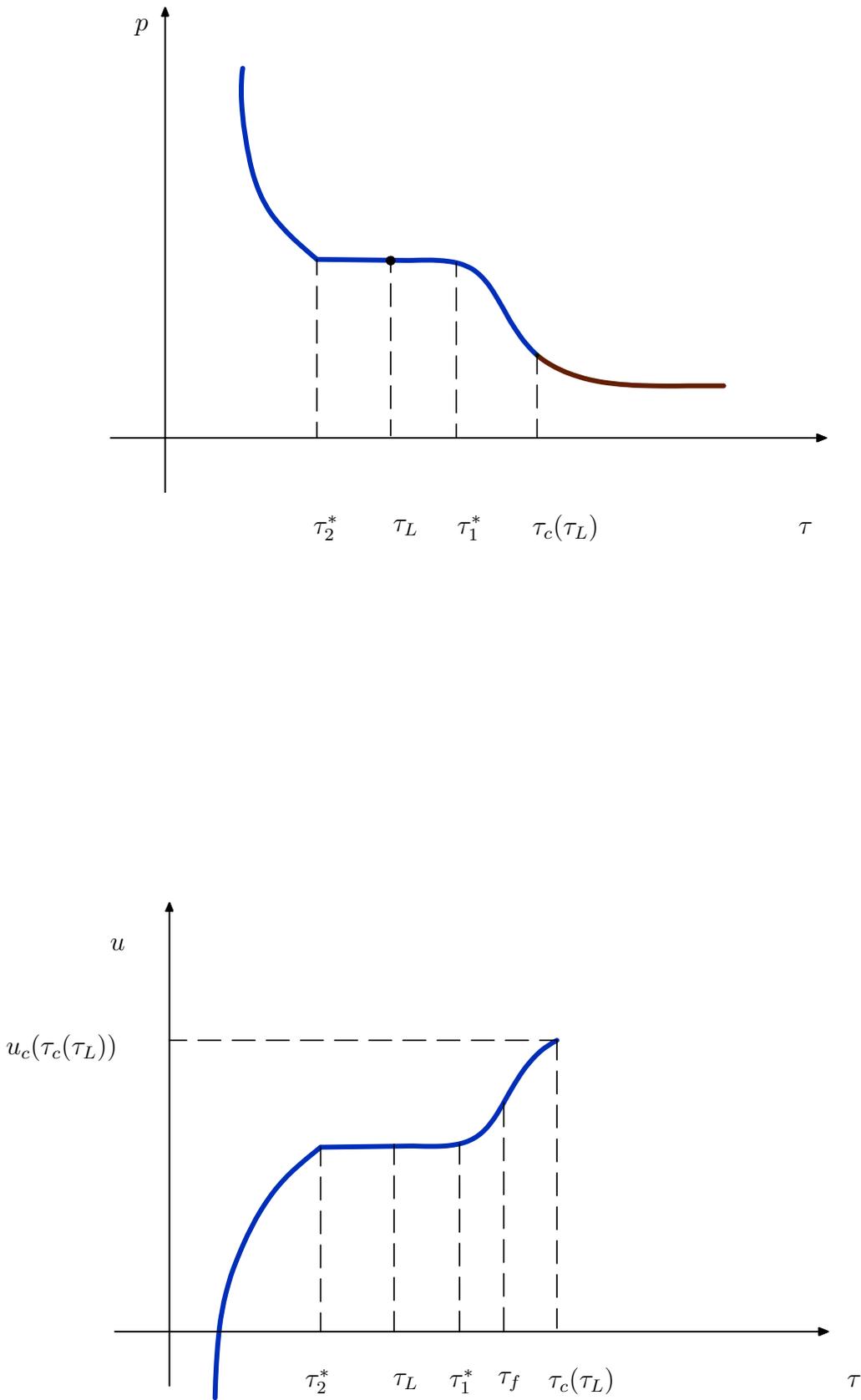


FIGURE 9.4 – Cas où $\tau_2^* < \tau_L < \tau_1^*$. On représente l'ensemble des ondes simples négatives dans les plans respectifs (τ, p) et (τ, u) . Tout point de la courbe bleue représente un état w qui peut être relié à w_L par une onde de choc simple négative.

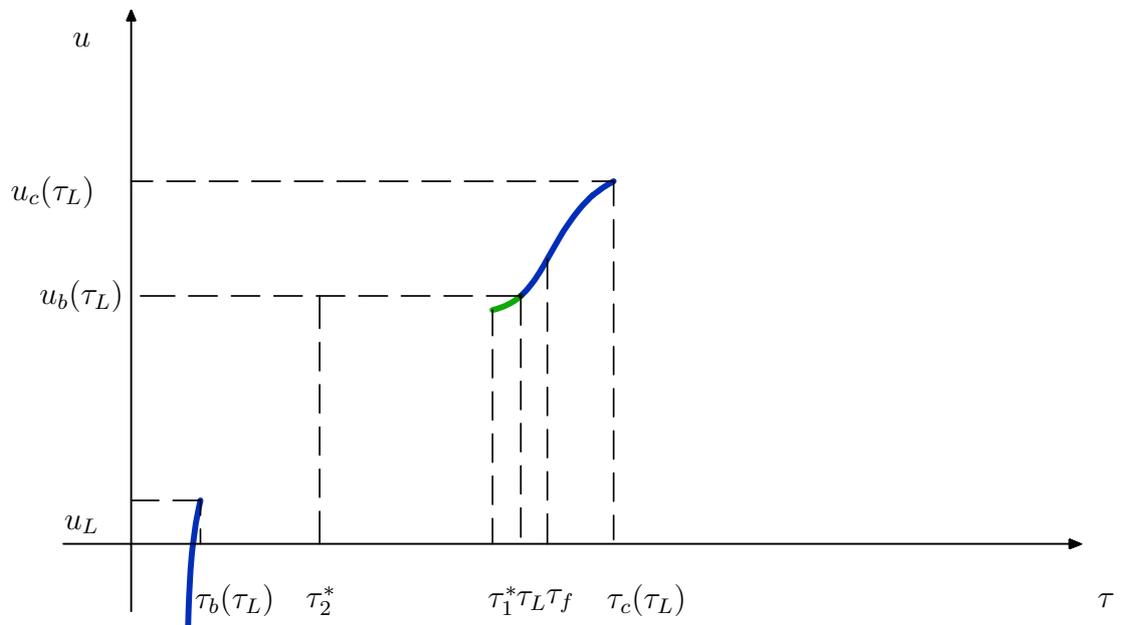
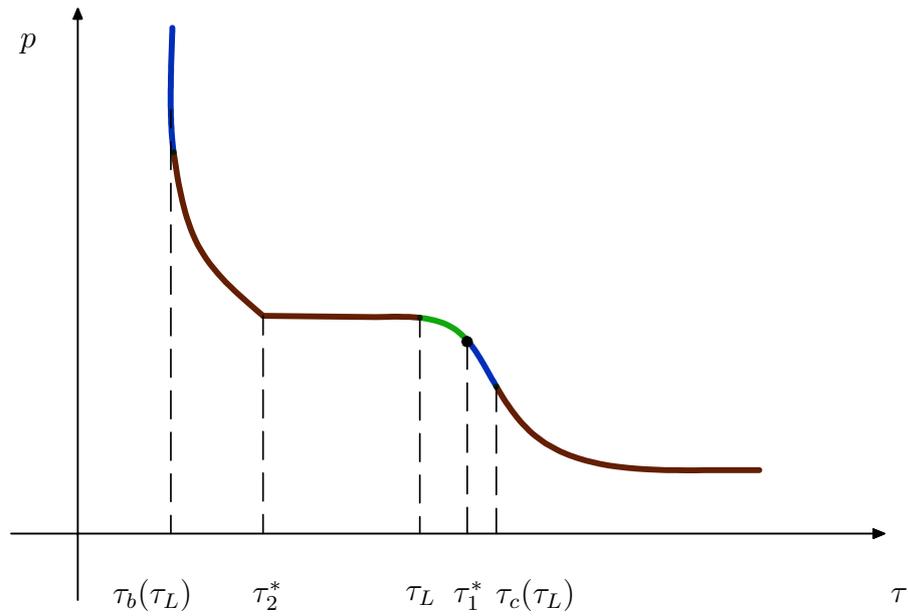


FIGURE 9.5 – Cas où $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$. On représente l'ensemble des ondes simples négatives dans les plans (τ, p) et (τ, u) . Tout point de la courbe en bleu peut être relié à w_L par une onde de choc simple négative. La courbe en vert représente l'ensemble des états qui peuvent être reliés à w_L par une onde de détente simple négative.

9.4 Ondes multiples

Dans la partie précédente, on a construit l'ensemble $R_-(w_L) \cup S_-(w_L)$ comme étant l'ensemble des états qui peuvent être reliés à w_L par une onde de choc ou de détente négative. Or, comme la loi de pression p n'est pas strictement convexe, on a constaté que cet ensemble n'est plus complet au sens où on ne sait pas si les autres états admissibles du domaine Ω et qui ne font pas partie de $R_-(w_L) \cup S_-(w_L)$ sont joignables à l'état w_L (voir les figures 9.3-9.4-9.5). Il est donc nécessaire d'introduire les ondes multiples (voir [Wen72, Liu76]) pour compléter l'ensemble des états reliés à w_L par une onde négative. Comme le flux est indépendant du temps t et de l'espace x , la solution du problème de Riemann (9.1) est une solution auto-similaire de la forme $V(\frac{x}{t}; w_L, w_R)$. Alors une onde multiple négative est une succession d'ondes de détentes négatives, de discontinuités négatives admissibles au sens de Liu et d'états constants. Autrement dit, si $U_-(w_L)$ désigne l'ensemble des états qui peuvent être connectés à w_L par une onde multiple négative, alors il sera donné par

$$U_-(w_L) = \{V(0^+; w_L, w), w \in \Omega\}. \quad (9.17)$$

De plus, $U_-(w_L)$ va contenir au moins l'ensemble $\{w_L\} \cup R_-(w_L) \cup S_-(w_L)$. On cherche maintenant à déterminer les états intermédiaires, notés w_i , et à construire les ensembles $R_-(w_i)$ et $S_-(w_i)$ par ordre croissant des vitesses des ondes.

On distingue les cas suivants.

1. Si $\tau_L < \tau_2^*$ (voir la figure 9.6) : on a construit dans la partie ci-dessus les ondes de détentes et de chocs simples négatives associées à l'état w_L . On s'est arrêté au point $w_2^*(w_L) = (\tau_2^*, \Phi_-(\tau_2^*, w_L))$, voir figure 9.3. C'est alors le nouveau point de départ.

On définit le point $\tau_c(\tau_2^*)$ comme étant l'abscisse du point d'intersection entre la courbe de p et la tangente à la courbe de p passant par $w_2^*(w_L)$ sur l'intervalle $(\tau_1^*, +\infty)$. En utilisant l'interprétation géométrique du critère de Liu, on peut relier $w_2^*(w_L)$ à n'importe quel état $w = (\tau, u)^t$ tel que $\tau \in [\tau_2^*, \tau_c(\tau_2^*)]$ par un choc.

En effet, $\forall \tau \in (\tau_2^*, \tau_c(\tau_2^*))$ la vitesse de la dernière onde de détente entre w_L et w_2^* donnée par $-\sqrt{-p'(\tau_2^* - 0)}$ est inférieure strictement à la vitesse de discontinuité $\sigma(w_2^*, w)$ entre w_2^* et n'importe quel état $w \in S_-(w_2^*(w_L))$. Comme l'inégalité est stricte, la détente et la discontinuité sont séparées par l'état $w_2^*(w_L)$.

Si $\tau < \tau_2^*$ on déduit par comparaison de vitesse croissante qu'un tel état ne peut pas être relié à w_2^* par un choc. Donc, $S_-(w_2^*(w_L)) \cap ((\tau_2^*, \tau_c(\tau_2^*)) \times \mathbb{R}) \subset U_-(w_L)$.

On s'arrête de nouveau au point $w_c^*(w_L) = (\tau_c(\tau_2^*), \psi_-(\tau_c(\tau_2^*), w_2^*(w_L)))$ qui constitue maintenant le nouveau point de départ. Pour tout $w \in R_-(w_c^*(w_L))$ la vitesse $\lambda_-(w) = -\sqrt{-p'(\tau)}$ est croissante donc $R_-(w_c^*(w_L)) \subset U_-(w_L)$.

Comme $\sigma(w_2^*(w_L), w_c^*(w_L)) = -\sqrt{-p'(\tau_c(\tau_2^*) - 0)}$ par définition du point $\tau_c(\tau_2^*)$, la discontinuité entre $w_2^*(w_L)$ et $w_c^*(w_L)$ est reliée à la première détente commençant au point $w_c^*(w_L)$.

Finalement, on obtient alors

$$U_-(w_L) = \{w_L\} \cup S_-(w_L) \cup R_-(w_L) \cup (S_-(w_2^*) \cap ([\tau_2^*, \tau_c(\tau_2^*)] \times \mathbb{R})) \cup R_-(w_c^*(w_L)). \quad (9.18)$$

La figure 9.6 illustre l'ensemble $U_-(w_L)$. Soit $w = (\tau, u) \in U_-(w_L)$.

- Si $0 < \tau < \tau_L$: les deux états w et w_L sont séparés par une discontinuité admissible au sens de Liu (courbe bleue).
- Si $\tau_L < \tau < \tau_2^*$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de détente (courbe verte).
- Si $\tau_2^* < \tau < \tau_c(\tau_2^*)$: les deux états w_L et w sont séparés par une onde de détente entre w_L et $w_2^*(w_L)$ (courbe verte) et une discontinuité admissible entre $w_2^*(w_L)$ et w (courbe rouge).
- Si $\tau > \tau_c(\tau_2^*)$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de détente (courbe verte), l'état constant $w_2^*(w_L)$ et une discontinuité admissible (courbe rouge) attachée à une onde de détente au point $w_c^*(w_L)$ (courbe violette).

2. Si $\tau_2^* < \tau_L < \tau_1^*$, c'est le cas le plus simple. Le seul état auquel w_L peut être connecté est $w_c(w_L) = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$, voir la figure 9.4.

Par la définition de $\tau_c(\tau_L)$, on a :

$$\sigma(w_L, w_c(w_L)) = -\sqrt{-p'(\tau_c(\tau_L))} > \sigma(w_c(w_L), w), \forall w \in S_-(w_c(w_L)).$$

Alors, $U_-(w_L) \cap S_-(w_c(w_L)) = \emptyset$.

Par ailleurs, $\forall w \in R_-(w_c(w_L))$, on a $\lambda_-(w) = -\sqrt{-p'(\tau)}$ qui est une fonction croissante par rapport à τ . Ainsi, $R_-(w_c(w_L)) \subset U_-(w_L)$.

Soit finalement

$$U_-(w_L) = \{w_L\} \cup S_-(w_L) \cup R_-(w_c(w_L)). \quad (9.19)$$

On note que la discontinuité entre w_L et la première détente commençant au point $w_c(w_L)$ sont attachées d'après la définition (9.13) du point $\tau_c(\tau_L)$.

De même, on peut résumer la nature des ondes qui composent l'onde multiple reliant l'état $w = (\tau, u)^t \in \Omega$ à w_L comme suit (voir la figure 9.7).

- Si $\tau \in (0, \tau_c(\tau_L))$, les deux états w et w_L sont reliés par une onde de choc simple (courbe bleue).
 - Si $\tau > \tau_c(\tau_L)$, l'onde multiple reliant w_L à w est composée d'une onde de choc entre w_L et $w_c(w_L)$, (courbe bleue) attachée à une onde de détente entre $w_c(w_L)$ et w (courbe violette).
3. Si $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$. Avant de commencer la construction des ondes multiples négatives correspondantes à ce cas, on va résumer la nature des ondes simples négatives reliant l'état $w = (\tau, u)^t \in \Omega$ à l'état gauche $w_L = (\tau_L, u_L)^t \in \Omega$, voir la figure 9.8.

- Si $\tau \in]\tau_1^*, \tau_L[$, il s'agit alors d'une onde de détente simple qui relie les deux états w et w_L (courbe verte).
- Si $\tau \in]0, \tau_b(\tau_L)[\cup]\tau_L, \tau_c(\tau_L)[$, les états w et w_L sont reliés par une discontinuité admissible au sens de Liu (courbes bleues). On rappelle que les points $\tau_b(\tau_L)$ et $\tau_c(\tau_L)$ sont définis comme étant les uniques points des ensembles (9.14) et (9.13) respectivement.

Pour compléter l'ensemble $R_-(w_L) \cup S_-(w_L)$, il faut alors considérer les trois états auxquels on s'est arrêté $w_1^* = (\tau_1^*, \phi_-(\tau_1^*, w_L))$, $w_c = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$ et $w_b = (\tau_b(\tau_L), \psi_-(\tau_b(\tau_L), w_L))$, voir la figure 9.5. À cette étape il faut savoir comment relier l'état w_L à un état $w = (\tau, u)^t \in \Omega$ tel que $\tau \in]\tau_b(\tau_L), \tau_1^*[\cup]\tau_c(\tau_L), +\infty[$.

Commençons par chercher comment relier w à w_L dans le cas où $\tau \in]\tau_b(\tau_L), \tau_1^*[$. D'une part, on sait que w et w_1^* sont reliés par une onde de détente négative de vitesse $-\sqrt{-p(\tau_1^*)}$. D'autre part, on vérifie que pour tout $\tau \in (\tau_b(\tau_1^*), \tau_1^*)$, w est connecté à w_1^* par une onde de choc négative admissible au sens de Liu et ayant une vitesse supérieure à la vitesse de propagation de la dernière détente entre w_L et w_1^* . De plus, pour $\tau = \tau_b(\tau_1^*)$, la vitesse de discontinuité entre w_1^* et w est égale à celle de la détente entre w_L et w_1^* , ce qui signifie que ces deux ondes sont attachées. Cependant, pour tout $\tau \in]\tau_b(\tau_L), \tau_b(\tau_1^*)[$ la vitesse de discontinuité entre w et w_1^* est inférieure à la vitesse de propagation de la détente entre w_1^* et w_L . Ceci signifie qu'on ne peut pas construire dans ce cas une onde multiple négative composée d'une détente entre w_L et w_1^* et d'une discontinuité entre w_1^* et w pour relier w_L à w . On procède alors de la manière suivante :

- Pour $w \in \Omega$ tel que $\tau \in]\tau_b(\tau_L), \tau_b(\tau_1^*)[$, on définit le point $\tau_{c1}(\tau) \in]\tau_1^*, \tau_L[$ comme étant l'abscisse du point d'intersection entre la courbe de p et la tangente à la courbe de p issue du point w .
- On relie w_L et $w_{c1} = (\tau_{c1}(\tau), \phi_-(\tau_{c1}(\tau), w_L))$ par une onde de détente négative.
- On vérifie finalement que w_{c1} est connecté à w par une discontinuité admissible au sens de Liu avec une vitesse égale à celle de la détente entre w_L et w_{c1} .

On obtient alors la construction d'une onde multiple négative reliant w et w_L composée d'une détente entre w_L et w_{c1} attachée à la discontinuité entre w_{c1} et w .

Finalement, si on veut relier w_L à w dans le cas où $\tau > \tau_c(\tau_L)$, on doit repartir alors du point $w_c = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$. On vérifie que tout état w avec $\tau > \tau_c(\tau_L)$ est relié à w_c avec une onde de détente attachée à l'onde de choc reliant w_L à w_c .

$$U_-(w_L) = \{w_L\} \cup S_-(w_L) \cup R_-(w_L) \cup R_-(w_c(w_L)) \cup S_-(w_1^*) \cap (]\tau_b(\tau_1^*), \tau_2^*[\times\mathbb{R}) \cup S_-(w_{c1}) \cap (]\tau_b(\tau_L), \tau_b(\tau_1^*)[\times\mathbb{R}). \quad (9.20)$$

Soit $w = (\tau, u)^t \in U_-(w_L)$. On peut résumer la construction des ondes multiples dans ce cas comme illustré en figure 9.8.

- Si $\tau \in]0, \tau_b(\tau_L)[\cup]\tau_L, \tau_c(\tau_L)[$: les deux états w_L et w sont séparés par une discontinuité admissible au sens de Liu (courbe bleue).
- Si $\tau \in]\tau_1^*, \tau_L[$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de détente (courbe verte).
- Si $\tau \in]\tau_b(\tau_1^*), \tau_1^*[$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de détente (courbe verte) entre w_L et $w_1^* = (\tau_1^*, \phi_-(\tau_1^*, w_L))$, l'état constant w_1^* et une discontinuité admissible entre w_1^* et w (courbe rouge).
- Si $\tau \in]\tau_b(\tau_L), \tau_b(\tau_1^*)[$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de détente (courbe verte) entre w_L et $w_1 = (\tau_c(\tau), \phi_-(\tau_c(\tau), w_L))$ attachée à la discontinuité entre w_1 et w (courbe rouge pointillée).
- Si $\tau > \tau_c(\tau_L)$: les deux états w et w_L sont séparés par une discontinuité admissible entre w_L et $w_c(w_L)$ (courbe bleue) et une onde de détente entre $w_c(w_L)$ et w (courbe violette).

4. Si $\tau_L \in]\tau_f, \tau_d(\tau_1^*)[$ avec $\tau_d(\tau_1^*)$ donné par l'unique point de l'ensemble (9.15). On peut alors procéder comme le cas précédent. Soit $w = (\tau, u)^t \in U_-(w_L)$.

- Si $\tau_c(\tau_L) < \tau < \tau_L$ ou $0 < \tau < \tau_b(\tau_L)$: les deux états w et w_L sont séparés par une discontinuité admissible au sens de Liu.
- Si $\tau > \tau_L$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de détente.
- Si $\tau \in [\tau_1^*, \tau_c(\tau_L)[$: les deux états w et w_L sont séparés par une discontinuité admissible entre w_L et $w_c(w_L) = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$ attachée à la détente entre $w_c(w_L)$ et w .
- Si $\tau \in]\tau_b(\tau_1^*), \tau_1^*[$: les deux états w et w_L sont séparés par une discontinuité entre w_L et $w_c(w_L)$ attachée à la détente entre $w_c(w_L)$ et w_1^* , l'état w_1^* et une discontinuité entre w_1^* et w .
- Si $\tau \in]\tau_b(\tau_1^*), \tau_b(\tau_L)[$: les deux états w_L et w sont séparés par une discontinuité entre w_L et $w_c(w_L)$ attachée à la détente entre $w_c(w_L)$ et $w_1 = (\tau_c(\tau), \phi_-(\tau_c(\tau), w_c(w_L)))$ et une discontinuité admissible entre w_1 et w .

5. Si $\tau_L > \tau_d(\tau_1^*)$, on peut raisonner de la même façon. Soit $w = (\tau, u)^t \in U_-(w_L)$.

- Si $\tau \in]0, \tau_b(\tau_1^*)[\cup]\tau_1^*, \tau_L[$: les deux états w et w_L sont séparés par une discontinuité admissible au sens de Liu.
- Si $\tau > \tau_L$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de détente.
- Si $\tau \in]\tau_b(\tau_1^*), \tau_1^*[$: les deux états w et w_L sont séparés par une onde de discontinuité admissible entre w_L et w_1^* et une autre discontinuité entre w_1^* et w attachée à la dernière discontinuité si $\tau = \tau_b(\tau_1^*)$.

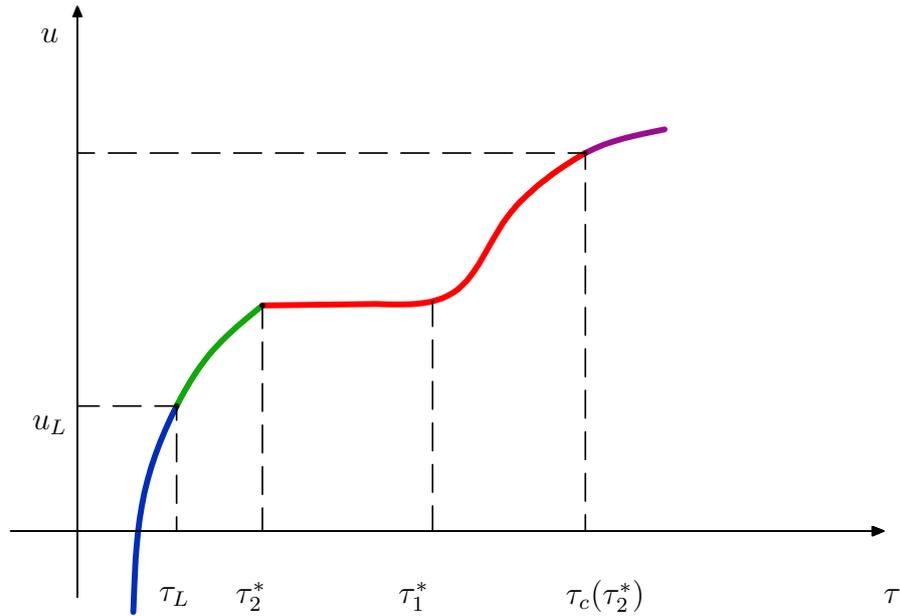


FIGURE 9.6 – Cas où $\tau_L < \tau_2^*$. Cette figure représente l’ensemble des ondes multiples négatives dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleue peut être relié à w_L par une onde de choc négative. Tout point de la courbe verte est reliée à w_L par une onde de détente négative. La courbe en rouge représente l’ensemble des points w reliés à w_L par une onde multiple composée d’une onde de détente entre w_L et $w_2^* = (\tau_2^*, \phi_-(\tau_2^*, w_L))$ (courbe verte) et une onde de choc entre w_2^* et w (courbe rouge) . Tout point w de la courbe en violet est relié à w_L par une onde multiple négative composée d’une onde de détente entre w_L et w_2^* (courbe verte), une onde de choc entre w_2^* et $w_c^* = (\tau_c(\tau_2^*), \psi_-(\tau_c(\tau_2^*), w_2^*))$ (courbe rouge) et une onde de détente entre w_c^* et w (courbe violette).

9.4.1 Paramétrisation des ondes négatives

On peut résumer la partie précédente à l’aide de la paramétrisation de $U_-(w_L)$ en fonction de τ . D’après la partie précédente, on a remarqué que quelque soit l’état w_L , la courbe $U_-(w_L)$ peut être paramétrée par rapport à τ .

On note

$$v_- : \mathbb{R}_+^* \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}$$

$$(\tau, w_L) \mapsto v_-(\tau, w_L)$$

cette paramétrisation où $\Omega = \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}$. On a alors :

$$U_-(w_L) = \{(\tau, v_-(\tau, w_L)), \tau > 0\}.$$

De plus, vu les propriétés Ψ_- , Φ_- et les propriétés des ondes multiples négatives, on peut démontrer que v_- vérifie les propriétés suivantes :

- i. $v_- \in C^0(\mathbb{R}_+^* \times \Omega, \mathbb{R})$.
- ii. $v_- \in C^2(((0, \tau_2^*) \cup (\tau_1^*, +\infty)) \times \Omega, \mathbb{R})$.
- iii. La fonction $v_-(\cdot, w_L)$ est croissante.

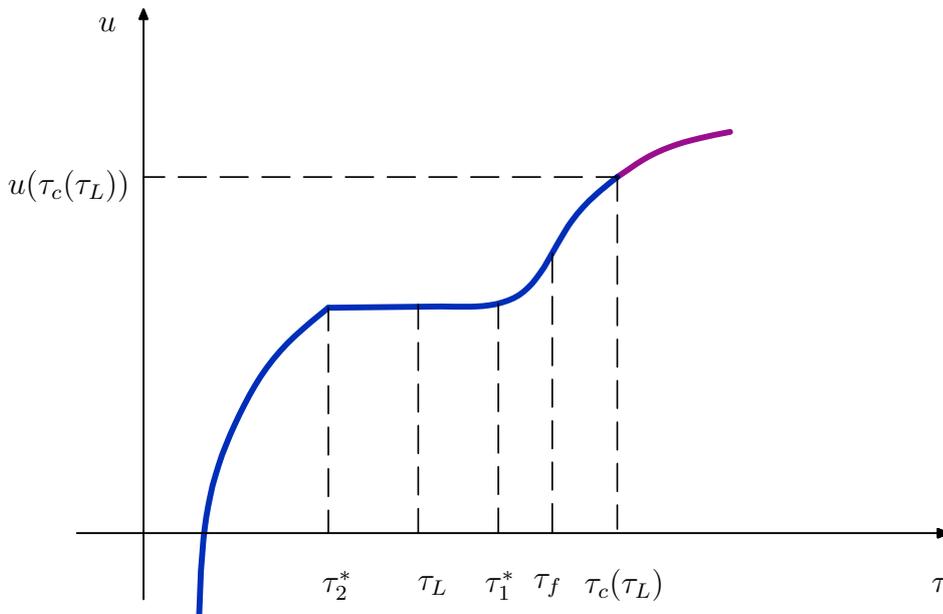


FIGURE 9.7 – Cas où $\tau_2^* < \tau_L < \tau_1^*$. Cette figure représente l’ensemble des ondes multiples négatives dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleue peut être relié à w_L par une onde de choc négative. La courbe en violette représente l’ensemble des points w qui peuvent être reliés à w_L par une onde multiple négative composée d’une onde de choc entre w_L et $w_c = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$ (courbe bleue) et une onde de détente entre w_c et w (courbe violette).

iv. Sous l’hypothèse $\int_{\tau_1^*}^{+\infty} \sqrt{-p'(\tau)} d\tau = +\infty$, on a $\lim_{\tau \rightarrow +\infty} v_-(\tau, w_L) = +\infty$.

v. $\forall \tau \in [\tau_2^*, \tau_1^*]$, on a

$$v_-(\tau, w_L) = v_-(\tau_2^*, w_L) = v_-(\tau_1^*, w_L).$$

9.4.2 Ondes multiples positives

Dans ce qui précède, on a déterminé l’ensemble des ondes multiples négatives associées à tout état gauche $w_L \in \Omega$. On détermine maintenant l’ensemble des ondes multiples positives associées à tout état droit $w_R \in \Omega$ c’est-à-dire l’ensemble $U_+(w_R)$ analogue de $U_-(w_L)$, dans le but de chercher la solution du problème de Riemann (9.1). Comme la loi de pression p change de concavité alors toute onde multiple positive peut être une succession d’ondes de détentes positives, de discontinuités positives et d’états constants. Ainsi, l’ensemble $U_+(w_R)$ contient au moins l’ensemble $S_+(w_R) \cup R_+(w_R) \cup \{w_R\}$. On rappelle que la solution du problème de Riemann du p -système (9.1) est une solution autosimilaire de la forme $V(\frac{x}{t}; w_L, w_R)$. Alors l’ensemble $U_+(w_R)$ est donné par

$$U_+(w_R) = \{V(0^-; w, w_R); w \in \Omega\}.$$

On note que le p -système (9.1) satisfait le principe d’invariance galiléenne [LL69]. En effet, ses équations sont inchangées après le changement de coordonnées de temps-espace de la forme

$$t' = t, x' = x + at \text{ avec } a \in \mathbb{R}.$$

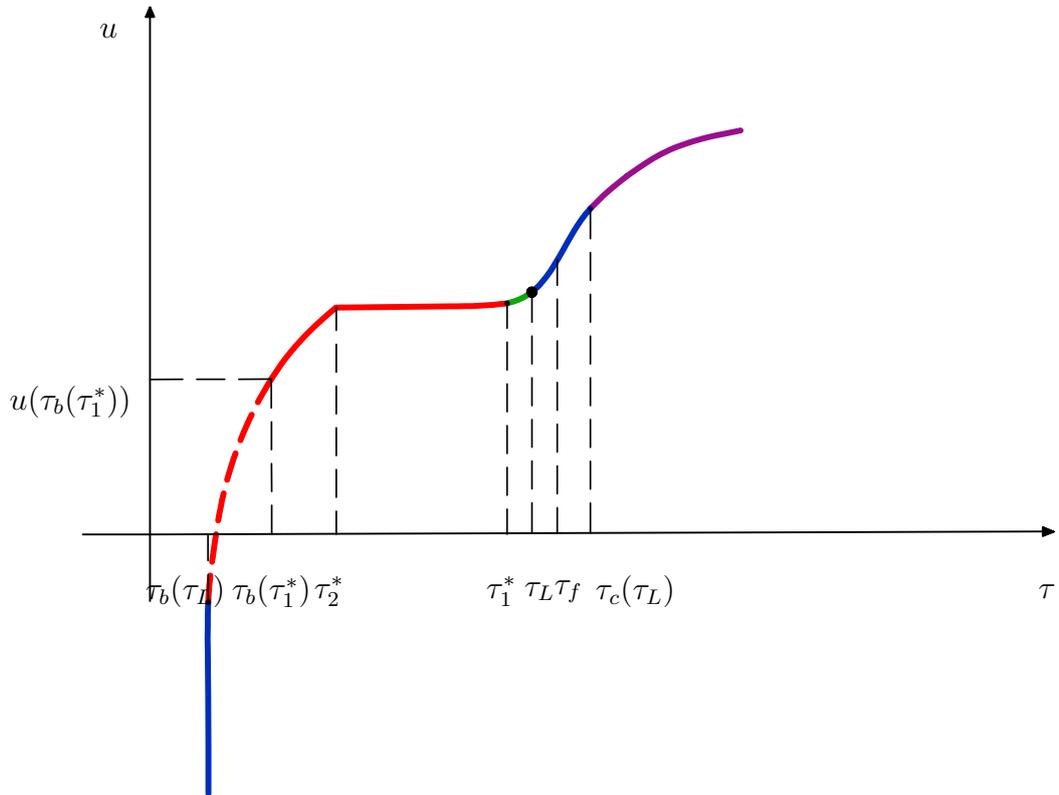


FIGURE 9.8 – Cas où $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$. Cette figure représente l'ensemble des ondes multiples négatives dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleue peut être relié à w_L par une onde de choc négative. Tout point de la courbe verte est reliée à w_L par une onde de détente négative. La courbe en rouge représente l'ensemble des points w reliés à w_L par une onde multiple composée d'une onde de détente entre w_L et $w_1^* = (\tau_1^*, \phi_-(\tau_1^*, w_L))$ (courbe verte) et une onde de choc entre w_1^* et w (courbe rouge). La courbe en rouge pointillé représente l'ensemble des états w reliés à w_L par une onde multiple négative composée d'une onde de détente entre w_L et $w_c(w) = (\tau_c(\tau), \phi_-(\tau_c(\tau), w_L))$ (courbe verte) et une onde de choc attachée entre $w_c(w)$ et w . Finalement, la courbe en violet représente tout état w relié à w_L par une onde multiple négative composée d'une onde de choc négative entre w_L et $w_c = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$ (courbe bleue) et une onde de détente entre w_c et w (courbe violet).

Ainsi, on peut représenter tout état de l'ensemble $U_+(w_R)$ en utilisant l'ensemble $U_-(w_R)$ comme suit : Soit $A = (\tau, u) \in U_+(w_R)$ et $B = (\tau, u') \in U_-(w_R)$. En considérant alors ces deux points du plan comme observateurs qui regardent le point (τ_R, u_R) on obtient par le principe d'invariance galiléenne :

$$u' + u = 2u_R.$$

Donc,

$$U_+(w_R) = \{(\tau, u) \in \Omega; (\tau, 2u_R - u) \in U_-(w_R)\}.$$

Comme précédemment, on a la paramétrisation v_+ de l'ensemble des ondes multiples positives en fonction de τ :

$$\begin{aligned} v_+ : \mathbb{R}_+^* \times \Omega &\rightarrow \mathbb{R} \\ (\tau, u_R) &\mapsto 2u_R - v_-(\tau, u_R). \end{aligned} \tag{9.21}$$

En utilisant les propriétés de la fonction v_- , on obtient les propriétés suivantes pour la fonction v_+ :

- i. $v_+ \in C^0(\mathbb{R}_+^* \times \Omega, \mathbb{R})$.
- ii. $v_+ \in C^2(((0, \tau_2^*) \cup (\tau_1^*, +\infty)) \times \Omega, \mathbb{R})$.
- iii. La fonction $v_+(\cdot, w_L)$ est décroissante.

iv. Sous l'hypothèse $\int_{\tau_1^*}^{+\infty} \sqrt{-p'(\tau)} d\tau = +\infty$, on a $\lim_{\tau \rightarrow +\infty} v_+(\tau, w_L) = -\infty$.

v. $\forall \tau \in [\tau_2^*, \tau_1^*]$, on a

$$v_+(\tau, w_R) = v_+(\tau_2^*, w_R) = v_+(\tau_1^*, w_R).$$

9.5 Existence et unicité de solution du problème de Riemann

Afin de prouver l'existence de la solution au problème de Riemann, on doit étudier l'ensemble

$$L(w_L, w_R) = U_-(w_L) \cap U_+(w_R), \quad (9.22)$$

et montrer qu'il est non vide.

Théorème 57. *Pour tout couple $(w_L, w_R) \in \Omega \times \Omega$, il existe une unique solution pour le problème de Riemann (9.1)- (9.3).*

Démonstration. Montrons d'abord l'existence de la solution du problème de Riemann (9.1)- (9.3) pour toute donnée $(w_L, w_R) \in \Omega^2$. Sous l'hypothèse $\int_{\tau_1^*}^{+\infty} \sqrt{-p'(\tau)} d\tau = +\infty$, la fonction $v_-(\cdot, w_L)$ est continue, croissante et vérifie

$$\lim_{\tau \rightarrow 0^+} v_-(\tau, w_L) = -\infty, \quad \lim_{\tau \rightarrow +\infty} v_-(\tau, w_L) = +\infty.$$

De même, la fonction $v_+(\cdot, w_R)$ est continue, décroissante et vérifie

$$\lim_{\tau \rightarrow 0^+} v_+(\tau, w_R) = +\infty, \quad \lim_{\tau \rightarrow +\infty} v_+(\tau, w_R) = -\infty.$$

Alors, $\forall w_L, w_R \in \Omega$, le graphe de $v_-(\cdot, w_L)$ intersecte celui de $v_+(\cdot, w_R)$ dans le plan (τ, u) .

Ainsi, l'ensemble $L(w_L, w_R)$ est non vide pour toute donnée initiale $(w_L, w_R) \in \Omega^2$, et le problème de Riemann admet donc une solution.

On s'intéresse maintenant à l'unicité de la solution. La solution du problème de Riemann est unique dans le cas où l'ensemble $L(w_L, w_R)$ défini par (9.22) est réduit à un singleton.

Cependant, l'ensemble $L(w_L, w_R)$ peut contenir un segment dans Ω si $v_-(\tau_2^*, w_L) = v_+(\tau_2^*, w_R)$. Dans ce cas,

$$L(w_L, w_R) = [\tau_2^*, \tau_1^*] \times \{v_-(\tau_2^*, w_L)\}. \quad (9.23)$$

Posons $w_0 = v_-(\tau_2^*, w_L) = v_+(\tau_2^*, w_R)$. Considérons la configuration où $\tau_L < \tau_2^*$ et $\tau_R < \tau_2^*$, voir figure 9.9. Comme $L(w_L, w_R)$ contient un segment dans Ω , alors il existe $(\xi_l, \xi_r) \in \mathbb{R}^2$ et $(x, t) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}_+$ tels que $\xi_l \leq \frac{x}{t} \leq \xi_r$ où la solution auto-similaire $V(\frac{x}{t}; w_L, w_R)$ peut prendre n'importe quelle valeur de l'ensemble $L(w_L, w_R)$. Détaillons alors cette solution. Par la construction de l'ensemble des ondes multiples $U_-(w_L)$, on a $V((\xi_l)^-; w_L, w_R) = (\tau_2^*, w_0)$. Soit $w_e = V((\xi_l)^+; w_L, w_R)$ l'état connecté directement à $V((\xi_l)^-; w_L, w_R)$. Comme $p(\tau) = p_m$, $\forall \tau \in [\tau_2^*, \tau_1^*]$, la vitesse de l'onde connectant w_e à $V((\xi_l)^-; w_L, w_R)$ est nulle. Ainsi $\xi_l = 0$. De même, comme $\tau_R < \tau_2^*$, on obtient aussi $\xi_r = 0$. Ainsi $\frac{x}{t} = 0$ et la solution se réduit à $V(0^-; w_L, w_R) = V(0^+; w_L, w_R) = (\tau_2^*, w_0)$. □

Exemple de la solution du problème de Riemann.

Considérons $\tau_L < \tau_2^*$ et $\tau_R \in (\tau_2^*, \tau_1^*)$. Dans ce cas la solution est unique, composée de l'état w_L , une onde de détente entre w_L et $w_2^* = (\tau_2^*, \phi_-(\tau_2^*, w_L))$ (courbe verte) attachée à la discontinuité entre w_2^* et $w_c(w_2^*) = (\tau_c(\tau_2^*), \psi_-(\tau_2^*, w_2^*))$ (courbe rouge), une onde de détente entre $w_c(w_2^*)$ et w^* (courbe violet), l'état w^* , une onde de détente entre w^* et $w_c = (\tau_c(\tau_R), \psi_+(\tau_c(\tau_R), w_R))$ (courbe violet) et une onde de choc entre w_c et w_R (courbe bleue). La solution du problème de Riemann est représentée en figure 9.10 dans les plans (τ, u) et (t, x) .

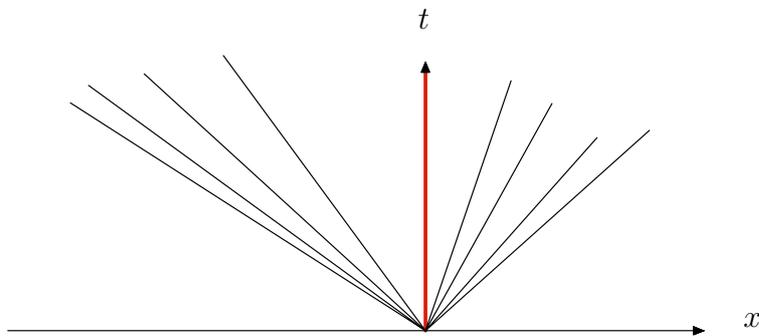
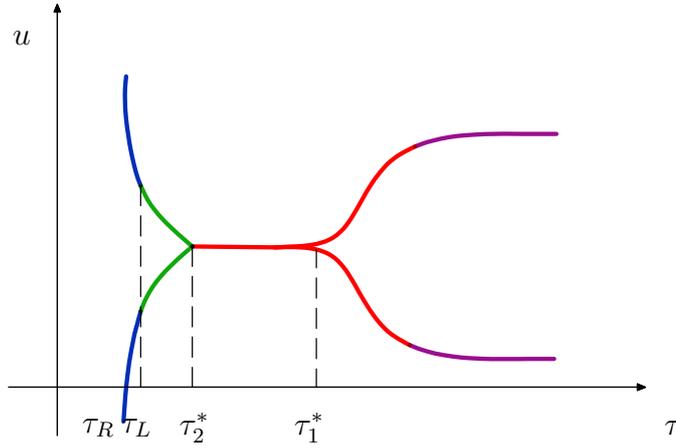


FIGURE 9.9 – Solution du problème de Riemann pour la donnée initiale (w_L, w_R) avec $\tau_L < \tau_2^*$ et $\tau_R < \tau_2^*$. La première figure représente la solution dans le plan (τ, u) alors que la deuxième dans le plan (t, x) .

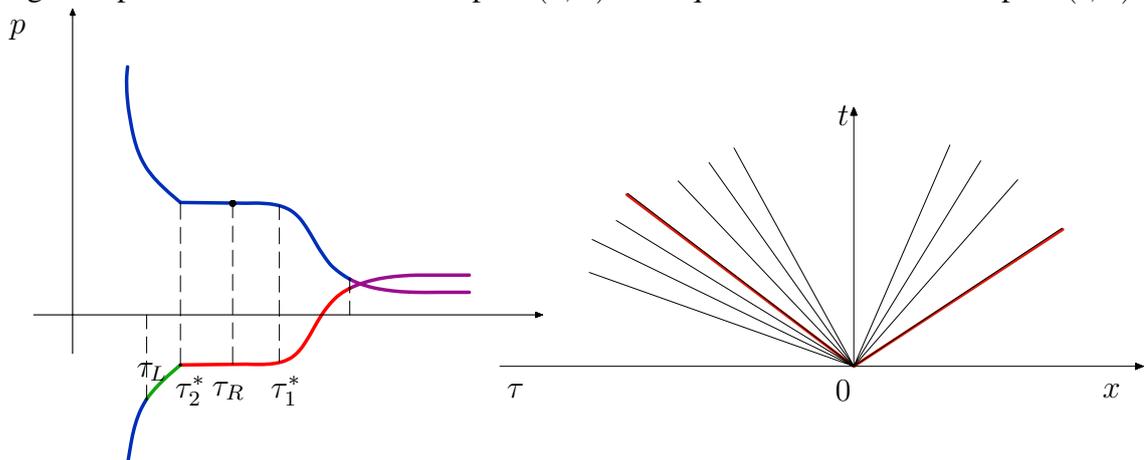


FIGURE 9.10 – Solution du problème de Riemann pour la donnée initiale (w_L, w_R) avec $\tau_L < \tau_2^*$ et $\tau_2^* < \tau_R < \tau_1^*$. La première figure représente la solution dans le plan (τ, u) alors que la deuxième dans le plan (t, x) .

9.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié le problème de Riemann avec une loi de pression de type van der Waals couplée avec la ligne de Maxwell. Plus précisément, la pression est une fonction décroissante et admettant une zone strictement convexe, un zone constante et une zone où elle change de concavité. Dans un premier temps, on a donné toutes les propriétés d'une telle loi et l'hypothèse sous laquelle on a l'absence de vide. Ensuite, la non convexité de la loi de pression nous a amené à utiliser le critère de Liu pour lequel on a donné une interprétation géométrique dans le plan (τ, p) . On a sélectionné les discontinuités admissibles au sens de Liu ainsi que les ondes de détente simples associées à tout état $w_L \in \Omega$. On a constaté que l'ensemble de telles ondes simples négatives est non complet pour toute donnée $w_L \in \Omega$ vu que la loi de pression change de concavité et admet une zone constante. C'est pour cette raison qu'on a construit l'ensemble des ondes multiples reliant deux états admissibles quelconques par une onde de vitesse négative. De la même manière et en utilisant les mêmes techniques on a pu caractériser l'ensemble des ondes multiples positives associées à la valeur propre positive. L'hypothèse sur p empêchant la présence de vide nous a permis l'existence de la solution du problème de Riemann pour tout couple $(w_L, w_R) \in \Omega^2$. L'unicité est obtenue grâce aux propriétés des ensembles des ondes multiples et grâce à la propriété d'auto-similarité du problème de Riemann.

Ondes progressives pour un p -système relaxé modélisant le changement de phase liquide-vapeur avec états métastables

Introduction

Dans le chapitre précédent, on a étudié le problème de Riemann pour le p -système avec une loi d'état de van der Waals couplée avec la correction de Maxwell. L'inconvénient de cette correction est qu'elle supprime les états métastables qui nous intéressent. Dans [JM16], les auteurs proposent une modélisation permettant d'atteindre ces états. Ils couplent un système de type Euler isotherme à un système dynamique similaire à ceux étudiés en partie I chapitre 5. Ils obtiennent un système hyperbolique de relaxation. La complexité des termes sources de relaxation (liée à la loi de van der Waals) ne permet pas d'étudier le système à l'équilibre associé. En particulier il est difficile d'interpréter les résultats numériques de problèmes de Riemann pour ce système. On propose dans ce chapitre d'étudier les discontinuités admissibles pour un modèle similaire en utilisant une technique d'ondes progressives.

Les ondes progressives sont des solutions particulières du système d'équations aux dérivées partielles considéré. Elles sont caractérisées par un profil invariant en temps, évoluant à vitesse constante en espace et reliant des états constants à l'infini. Cette méthode est notamment utilisée par Fan [CF04] pour étudier les chocs admissibles pour le p -système dans le contexte de transition de phase liquide-vapeur.

Afin d'illustrer cette technique, on l'applique à l'équation de Burgers définie par

$$\partial_t u + \partial_x \frac{u^2}{2} = 0. \quad (10.1)$$

On veut étudier les discontinuités admissibles de l'équation de Burgers (10.1) en utilisant la technique d'ondes progressives adaptée à un système étendu. La première étape est alors de construire un système étendu avec un terme de relaxation qui garantit le retour à l'équation de Burgers quand l'équilibre est établi. Considérons alors le système dit de Jin-Xin [JX95, Bia06] donné par les deux équations suivantes

$$\begin{cases} \partial_t u + \partial_x v = 0, \\ \partial_t v + c^2 \partial_x u = \lambda \left(\frac{u^2}{2} - v \right), \end{cases} \quad (10.2)$$

avec $c > 0$ et $\lambda > 0$ le paramètre de relaxation.

Formellement, le terme à droite de la deuxième équation du système (10.2) tend vers zéro quand λ tend vers

$+\infty$. On obtient alors $v = \frac{u^2}{2}$. En injectant cette valeur de v dans la première équation du système (10.2), on retrouve l'équation de Burgers (10.1).

On dit que $(u, v)(t, x)$ est une onde progressive de vitesse $\sigma \in \mathbb{R}$ joignant les états (u_L, v_L) et (u_R, v_R) s'il existe un profil (u_1, v_1) tel que

$$\begin{cases} u(t, x) = u_1(\lambda(x - \sigma t)), \\ v(t, x) = v_1(\lambda(x - \sigma t)), \end{cases}$$

où

$$\begin{cases} \lim_{x \rightarrow +\infty} u(t, x) = u_R, \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} u(t, x) = u_L, \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \partial_x u(t, x) = 0, \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \lim_{x \rightarrow +\infty} v(t, x) = v_R, \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} v(t, x) = v_L, \\ \lim_{x \rightarrow \infty} \partial_x v(t, x) = 0. \end{cases}$$

L'existence de telles solutions est assurée d'après [Liu87] où l'on démontre l'existence de solutions d'ondes progressives pour un système relaxé formé de deux équations. L'existence d'ondes progressives pour les systèmes hyperboliques de relaxation généraux a également été étudiée par Dressel et Yong [DY06] qui exhibent quatre conditions suffisantes pour assurer l'existence de ce type de solutions.

Pour simplifier les notations, on pose $\xi = \lambda(x - \sigma t)$. Ainsi le système initial (10.2) devient

$$\begin{cases} v_1'(\xi) = \sigma u_1'(\xi), \\ -\sigma^2 u_1'(\xi) + c^2 u_1'(\xi) = \frac{u_1^2(\xi)}{2} - v_1(\xi). \end{cases} \quad (10.3)$$

En intégrant par rapport à ξ la première équation du système (10.3), on obtient

$$v_1(\xi) = \sigma u_1(\xi) + \text{Cte}. \quad (10.4)$$

On vérifie par passage à la limite dans la deuxième équation du système (10.3) que $\text{Cte} = \frac{u_R^2}{2} - \sigma u_R = \frac{u_L^2}{2} - \sigma u_L$. On retrouve alors la valeur de la vitesse de discontinuité $\sigma = \frac{u_R + u_L}{2}$ de l'équation de Burgers (10.1) données par les relations de Rankine-Hugoniot. En passant maintenant à la limite dans la première équation du système (10.3), on obtient $v_R - v_L = \sigma(u_R - u_L)$. Ainsi les relations de Rankine-Hugoniot sont vérifiées par le système à l'équilibre.

Trouver la solution d'onde progressive du système (10.2) revient alors à trouver la solution $u_1 \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R})$ de l'équation différentielle

$$(c^2 - \sigma^2)u_1'(\xi) - \frac{u_1^2(\xi)}{2} + \sigma u_1(\xi) + \text{Cte} = 0.$$

En utilisant le théorème de Cauchy-Lipschitz, on prouve l'existence et l'unicité de la solution qui prend la forme explicite suivante

$$a(y) := u_R + \frac{(u_L - u_R)}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{(u_L - u_R)y}{4\alpha} \right) \right),$$

où $y = u_1(\xi)$, voir [GR91].

Il reste alors à étudier la solution à l'équilibre. Pour exhiber la solution entropique quand $\lambda \rightarrow +\infty$, on étudie le signe de $\frac{u_L - u_R}{4(c^2 - \sigma^2)}$ qui nous permet de distinguer la nature de la solution faible entropique pour l'équation de Burgers associée aux deux états u_L et u_R .

Dans ce chapitre, on applique la méthode d'ondes progressives à l'étude des profils de chocs admissibles pour un p -système de relaxation utilisant une loi d'état de type van der Waals. Or, étudier les solutions d'ondes progressives du p -système relaxé revient à étudier un système d'équations différentielles

ordinaires. Ainsi pour montrer l'existence d'une onde progressive, il faut dans un premier temps étudier l'hétérocline joignant les deux points d'équilibres différents mis en étude. Pour cela il faut connaître le comportement des orbites au voisinage de ces points. On rappelle ci-dessous les théorèmes de la variété stable et instable et de la variété centrale qui seront utilisés dans la suite. Ces rappels sont extraits des ouvrages [HI10, Tes12, Lau00] et [Cou17].

Théorème 58 (Théorème de la variété stable/instable). *On considère le système différentiel sur \mathbb{R}^n :*

$$x'(\xi) = f(x(\xi)) \quad (10.5)$$

où f est un champ de vecteurs de classe $C^k(\mathbb{R}^n)$ ($k \geq 2 \in \mathbb{N}$).

Soit $x_0 \in \Omega$ un point d'équilibre du système (10.5) c'est-à-dire un point vérifiant $f(x_0) = 0$.

On définit les sous ensembles E^s, E^i, E^c comme suit :

- $E_{x_0}^s$: l'espace vectoriel engendré par les vecteurs propres associés aux valeurs propres de partie réelle strictement négative de la jacobienne de f au point x_0 , notée $\nabla f(x_0)$.
- $E_{x_0}^u$: l'espace vectoriel engendré par les vecteurs propres associés aux valeurs propres de partie réelle strictement positive de $\nabla f(x_0)$.
- $E_{x_0}^c$: l'espace vectoriel engendré par les vecteurs propres associés aux valeurs propres de partie réelle nulle de $\nabla f(x_0)$.

Il existe un voisinage $V(x_0) \subset \mathbb{R}^n$ de x_0 et deux applications de classe C^k $\varphi_s : E_{x_0}^s \rightarrow E_{x_0}^u \oplus E_{x_0}^c$ et $\varphi_u : E_{x_0}^u \rightarrow E_{x_0}^s \oplus E_{x_0}^c$ assurant l'existence de deux ensembles $w_{x_0}^s := \{x_s + \varphi_s(x_s); x_s \in E_{x_0}^s\} \cap V(x_0)$, $w_{x_0}^u := \{x_u + \varphi_u(x_u); x_u \in E_{x_0}^u\} \cap V(x_0)$, appelés respectivement variété locale stable et variété locale instable tels que

- $\varphi_s(x_0) = 0$ et $\varphi_u(x_0) = 0$.
- $\nabla \varphi_s(x_0) = 0$ et $\nabla \varphi_u(x_0) = 0$.
- Les variétés $w_{x_0}^i$, $i = s, u$, est localement invariant par le flot associé au système différentiel (10.5).
- S'il existe $\xi_0 \in \mathbb{R}$; $x(\xi_0) \in w_{x_0}^s$ alors $\lim_{\xi \rightarrow +\infty} x(\xi) = x_0$.
- Si $\xi_0 \in \mathbb{R}$; $x(\xi_0) \in w_{x_0}^u$ alors $\lim_{\xi \rightarrow -\infty} x(\xi) = x_0$.
- Si $\nabla f(x_0)$ n'a pas de valeurs propres de partie réelle nulle alors

$$w_{x_0}^s = \{x(\xi_0) \in V(x_0); \lim_{\xi \rightarrow +\infty} x(\xi) = x_0\},$$

$$w_{x_0}^u = \{x(\xi_0) \in V(x_0); \lim_{\xi \rightarrow -\infty} x(\xi) = x_0\}.$$

D'après le théorème 58 de la variété stable/instable, on peut prévoir la convergence dans le futur ou passé d'une trajectoire connaissant sa donnée initiale. Autrement dit, si la trajectoire du système différentiel (10.5) part initialement d'un point de la variété stable, elle va atteindre dans le futur (quand $\xi \rightarrow +\infty$) le point d'équilibre x_0 . Si cette trajectoire part initialement d'un point situé sur la variété instable, alors elle provient dans le passé (pour $\xi \rightarrow -\infty$) du point d'équilibre x_0 .

Théorème 59 (Théorème de la variété centrale). *Considérons le système différentiel (10.5). Sous les mêmes hypothèses du théorème 58, si la jacobienne $\nabla f(x_0)$ de f au point x_0 admet des valeurs propres de partie réelle nulle, alors, il existe un voisinage $V(x_0) \subset \mathbb{R}^n$ de x_0 et une application de classe C^k , $\varphi_c : E_{x_0}^c \rightarrow E_{x_0}^s \oplus E_{x_0}^u$ assurant l'existence d'un ensemble $w_{x_0}^c := \{x_c + \varphi_c(x_c); x_c \in E_{x_0}^c\} \cap V(x_0)$ appelé variété centrale tels que*

- $\varphi_c(x_0) = 0$ et $\nabla\varphi_c(x_0) = 0$.
- La variété $w_{x_0}^c$ est localement invariante par le flot associé au système différentiel (10.5).
- Si $x(\xi) \in V(\xi_0)$, $\forall \xi \in \mathbb{R}^n$ alors $x(\xi) \in w_{x_0}^c$. Ceci veut dire que la variété $w_{x_0}^c$ contient les solutions bornées et petites dans un voisinage de x_0 .

Ainsi, connaître la dynamique de la variété centrale permet de connaître la dynamique bornée du système global.

Dans ce qui suit, on va présenter deux systèmes relaxés étendus du p -système suivant deux systèmes dynamiques isothermes construits dans le chapitre 5 de la partie I. Ensuite, on va aborder la technique d'ondes progressives pour ces deux choix de système, en suivant le travail de J.F. Coulombel et C. Chalons [CC08]. Ce chapitre représente une étude préliminaire qui doit être complétée par une étude numérique.

10.1 Le p -système et systèmes étendus

Dans cette partie, on reprend quelques définitions et résultats vus dans les chapitres précédents.

10.1.1 Le p -système et ses profils de choc

En une dimension d'espace, le p -système s'établit comme suit :

$$\begin{cases} \partial_t \tau - \partial_x u = 0, \\ \partial_t u + \partial_x p = 0. \end{cases} \quad (10.6)$$

On rappelle que τ désigne le volume spécifique du fluide, u sa vitesse et $p = p(\tau)$ est la loi de pression de van der Waals isotherme réduite représentée en figure 10.1. Toutes ces quantités dépendent à la fois du temps t et de l'espace x .

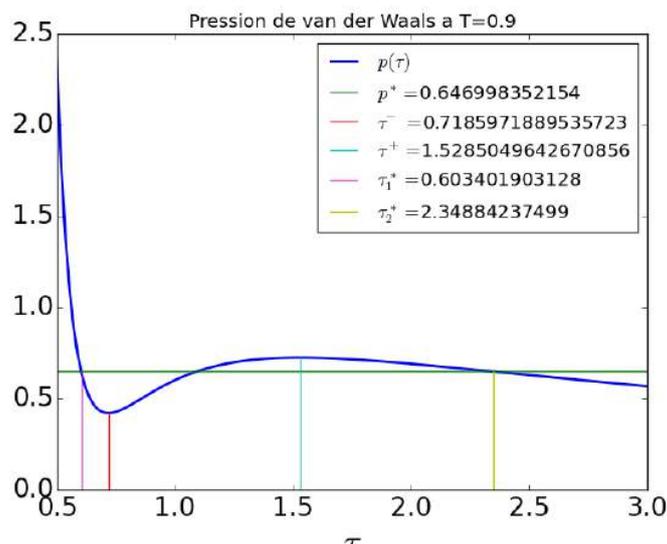


FIGURE 10.1 – Représentation de la loi de van Der Waals réduite dans le plan (τ, p) pour une température $T = 0.9$ et ses valeurs caractéristiques.

On dit qu'une solution $(\tau, u) \in \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}$ du p -système est une onde de choc si elle prend la forme suivante :

$$(\tau, u) = \begin{cases} (\tau_R, u_R), & \text{si } x > \sigma t, \\ (\tau_L, u_L), & \text{si } x < \sigma t, \end{cases} \quad (10.7)$$

avec σ sa vitesse de propagation donnée par les relations de Rankine-Hugoniot [GR91] :

$$\begin{cases} \sigma(\tau_R - \tau_L) = -(u_R - u_L), \\ \sigma(u_R - u_L) = p(\tau_R) - p(\tau_L). \end{cases} \quad (10.8)$$

Il en résulte les identités suivantes :

$$-\sigma^2(\tau_R - \tau_L) = p_R - p_L, \quad (10.9)$$

$$j = -\sigma\tau_R - u_R = -\sigma\tau_L - u_L. \quad (10.10)$$

10.1.2 Choix de termes sources de relaxation pour le p -système

Afin de décrire la transition de phase liquide-vapeur et l'apparition d'états métastables, suivant [JM16], on couple le p -système à des termes sources correspondants aux systèmes dynamiques isothermes construits dans le chapitre 5 de la partie I. On rappelle leurs principales propriétés.

Termes sources en (τ_1, τ_2)

Soit $\tau_i, i = 1, 2$ le volume spécifique de la phase i . Considérons le terme source

$$\begin{cases} Q_{\tau_1}(\tau, \tau_1, \tau_2) = -(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_2|\tau_1), \\ Q_{\tau_2}(\tau, \tau_1, \tau_2) = (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_1|\tau_2), \end{cases} \quad (10.11)$$

où $(f(a|b))$ désigne l'énergie relative en a par rapport à b définie par

$$\begin{aligned} f(a|b) &= f(a) - f(b) - f'(b)(a - b) \\ &= f(a) - f(b) + (a - b)p(b) \end{aligned} \quad (10.12)$$

avec f est l'énergie libre de van der Waals (3.41). Le terme source (10.11) admet comme équilibres :

- Phases liquide et vapeur pures (stables et métastables) : $\tau = \tau_1$ avec τ_2 arbitraire ou $\tau = \tau_2$ avec τ_1 arbitraire.
- États de mélange liquide-vapeur $(\tau_1, \tau_2)^t = (\tau_1^*, \tau_2^*)^t$ vérifiant

$$\begin{cases} p(\tau_1^*) = p(\tau_2^*), \\ \mu(\tau_1^*) = \mu(\tau_2^*), \end{cases}$$

avec p la pression de van der Waals et μ son potentiel chimique.

Termes sources en (α, φ)

Soit α la fraction volumique de la phase 1 et φ la fraction massique de la phase 1. On rappelle que les volumes spécifiques peuvent être exprimés en fonction de $(\alpha, \varphi, \tau) \in [0, 1] \times [0, 1] \times \mathbb{R}_+^*$ sous l'hypothèse $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2, \tau_1 \neq \tau_2$ comme suit :

$$\begin{aligned} \tau_1 : [0, 1] \times [0, 1] \times \mathbb{R}_+^* &\rightarrow \mathbb{R}_+^* \\ (\alpha, \varphi, \tau) &\mapsto \frac{\alpha}{\varphi}\tau, \end{aligned} \quad (10.13)$$

et

$$\begin{aligned} \tau_2 : [0, 1] \times [0, 1] \times \mathbb{R}_+^* &\rightarrow \mathbb{R}_+^* \\ (\alpha, \varphi, \tau) &\mapsto \frac{1 - \alpha}{1 - \varphi}\tau. \end{aligned} \quad (10.14)$$

Considérons le terme source

$$\begin{cases} Q_\alpha(\alpha, \varphi, \tau) = \alpha(1 - \alpha)(p(\tau_1) - p(\tau_2)), \\ Q_\varphi(\alpha, \varphi, \tau) = \varphi(1 - \varphi)(\mu(\tau_2) - \mu(\tau_1)) \end{cases} \quad (10.15)$$

où τ_1 et τ_2 sont donnés par (10.13)-(10.14). Le terme source admet comme équilibres :

- Phases liquide et vapeur pures (stables et métastables) : $\alpha = \varphi$ d'une manière équivalente $\tau_1 = \tau_2 = \tau$.
- États de mélange liquide-vapeur $(\alpha, \varphi)^t = (\alpha^*, \varphi^*)^t$ vérifiant

$$\begin{cases} p\left(\frac{\alpha^* \tau}{\varphi^*}\right) = p\left(\frac{(1 - \alpha^*) \tau}{1 - \varphi^*}\right), \\ \mu\left(\frac{\alpha^* \tau}{\varphi^*}\right) = \mu\left(\frac{(1 - \alpha^*) \tau}{1 - \varphi^*}\right). \end{cases} \quad (10.16)$$

Remarque 25. On rappelle que dans le cas où l'équilibre des systèmes dynamiques (10.11) et (10.15) est un état de phase pure, sa nature (liquide ou vapeur, stable ou métastable) est déterminée par la valeur du volume spécifique τ .

10.2 Le p -système relaxé en (Q_{τ_1}, Q_{τ_2})

Dans cette partie, on propose d'augmenter les équations du p -système (10.6) en considérant deux nouvelles équations aux dérivées partielles en fonction de $(\tau_1, \tau_2)^t$ avec le terme source de relaxation (10.11). On note ε le paramètre de relaxation. On considère alors le système isotherme suivant :

$$\begin{cases} \partial_t \tau - \partial_x u = 0, \\ \partial_t \tau_1 - \partial_x u = -\frac{1}{\varepsilon}(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_2|\tau_1), \\ \partial_t \tau_2 - \partial_x u = \frac{1}{\varepsilon}(\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_1|\tau_2), \\ \partial_t u + \partial_x \tilde{p} = 0, \end{cases} \quad (10.17)$$

avec

$$\tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) = \alpha(\tau, \tau_1, \tau_2)p(\tau_1) + (1 - \alpha(\tau, \tau_1, \tau_2))p(\tau_2), \quad (10.18)$$

où α est la fraction volumique de la phase 1 donnée par

$$\begin{aligned} \alpha : \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}_+^* &\rightarrow [0, 1] \\ (\tau, \tau_1, \tau_2) &\mapsto \frac{\tau_1(\tau - \tau_2)}{\tau(\tau_1 - \tau_2)}, \end{aligned} \quad (10.19)$$

et p est la pression isotherme de van der Waals. On rappelle également la définition de la fraction massique φ de la phase 1

$$\begin{aligned} \varphi : \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}_+^* &\rightarrow [0, 1] \\ (\tau, \tau_1, \tau_2) &\mapsto \frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2}. \end{aligned} \quad (10.20)$$

10.2.1 Méthode d'ondes progressives

Soit $w_L = (\tau_L, u_L)^t$ et $w_R = (\tau_R, u_R)^t$ deux états admissibles dans le domaine $\mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}$ et (σ, w_L, w_R) une discontinuité du p -système (10.6) satisfaisant les relations de Rankine-Hugoniot (10.8).

Definition 60. Une solution $v(t, x)$ pour le système (10.17) est une onde progressive de vitesse $1/\varepsilon$ joignant les états w_L et w_R s'il existe un profil \bar{v} tel que

$$v(t, x) = \bar{v}(\xi), \text{ avec } \xi = \frac{x - \sigma t}{\varepsilon} \quad (10.21)$$

$$\begin{cases} \lim_{\xi \rightarrow +\infty} (\tau, \tau_1, \tau_2, u)(\xi) = (\tau_R, \tau_{1R}, \tau_{2R}, u_R), \\ \lim_{\xi \rightarrow -\infty} (\tau, \tau_1, \tau_2, u)(\xi) = (\tau_L, \tau_{1L}, \tau_{2L}, u_L) \end{cases} \quad (10.22)$$

avec (τ_{1i}, τ_{2i}) pour $i = L, R$ les équilibres possibles du terme source (10.11) et $v = (\tau, \tau_1, \tau_2, u)^t$ est une solution du système (10.17).

Par souci de lisibilité, on omet les barres dans la suite et on pose

$$S_1(\tau, \tau_1, \tau_2) = (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_2|\tau_1), \quad (10.23)$$

$$S_2(\tau, \tau_1, \tau_2) = (\tau - \tau_1)(\tau - \tau_2)f(\tau_1|\tau_2). \quad (10.24)$$

Ainsi, par la méthode d'ondes progressives on se ramène au système d'équations différentielles suivant

$$\begin{cases} -\sigma\tau'(\xi) - u'(\xi) = 0, \\ -\sigma\tau_1'(\xi) - u'(\xi) = -S_1(\tau(\xi), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \\ -\sigma\tau_2'(\xi) - u'(\xi) = S_2(\tau(\xi), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \\ -\sigma u'(\xi) + \frac{d}{d\xi}\tilde{p}(\tau(\xi), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) = 0. \end{cases} \quad (10.25)$$

Les dérivées des variables du système (10.25) sont par rapport à la variable $\xi \in \mathbb{R}$. On s'intéresse dans cette partie à montrer qu'un profil de choc du p -système (10.6) est la limite d'une solution de type onde progressive $(\tau, \tau_1, \tau_2, u)(\xi)$ du système étendu (10.17). On note d'abord que le système relaxé (10.17) ne satisfait pas les conditions de Dressel-Young [DY06] assurant l'existence d'une onde progressive du p -système étendu (10.17). Ainsi, dans ce qui suit on construit les ondes progressives en adaptant la technique utilisée dans [CC08].

Proposition 61. Soit $(\tau(\xi), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi), u(\xi))$ une solution du système (10.25), alors il existe une fonction G telle que

$$\tau(\xi) = G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) \quad (10.26)$$

sous l'hypothèse suivante

$$\sigma^2 + \partial_\tau \tilde{p}(\tau(\xi), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) \neq 0. \quad (10.27)$$

Démonstration. D'une part, en intégrant par rapport à ξ la première équation du système (10.25) et en passant à la limite, on obtient

$$u(\xi) = -\sigma\tau(\xi) - j, \quad (10.28)$$

avec j est une constante donnée par l'identité (10.10). D'autre part, la dernière équation du système (10.25) combinée avec les conditions limites (10.22) donne :

$$-\sigma u(\xi) + \tilde{p}(\tau(\xi), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) = Cte = -\sigma u_R + \tilde{p}(\tau_R, \tau_{1R}, \tau_{2R}). \quad (10.29)$$

En injectant l'expression de u donnée par la relation (10.28) dans l'équation (10.29), on obtient

$$\sigma^2 \tau(\xi) + \tilde{p}(\tau(\xi), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) = \sigma^2 \tau_R + \tilde{p}(\tau_R, \tau_{1R}, \tau_{2R}). \quad (10.30)$$

Soit \mathfrak{F} la fonction de classe \mathcal{C}^1 définie par $\mathfrak{F}(\tau, \tau_1, \tau_2) = \sigma^2 \tau + \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) - \sigma^2 \tau_R + \tilde{p}(\tau_R, \tau_{1R}, \tau_{2R})$.

En dérivant la fonction \mathfrak{F} par rapport à τ on obtient

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \mathfrak{F}(\tau, \tau_1, \tau_2) = \sigma^2 + \partial_\tau \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2). \quad (10.31)$$

Le théorème des fonctions implicites assure alors l'existence d'une fonction G tel que $\tau = G(\tau_1, \tau_2)$, à condition que $\frac{d}{d\tau} \mathfrak{F}(\tau, \tau_1, \tau_2)$ donnée par l'identité (10.31) soit différente de zéro. \square

D'après la proposition 61, la fonction G définie par (10.26) existe dans les deux cas suivants :

- Cas supersonique : $\sigma^2 > -\partial_\tau \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)$.
- Cas subsonique : $\sigma^2 < -\partial_\tau \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)$.

Proposition 62. *L'hypothèse (10.27), qui garantit l'existence d'une fonction G telle que $\tau = G(\tau_1, \tau_2)$, est équivalente à*

$$\sigma^2(\tau_1 - \tau_2)\tau^2 + (p(\tau_1) - p(\tau_2))\tau_1\tau_2 \neq 0. \quad (10.32)$$

Démonstration. D'après l'expression de la fraction volumique (10.19), la pression \tilde{p} donnée par (10.18) s'écrit comme suit

$$\tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) = \frac{\tau_1(\tau - \tau_2)}{\tau(\tau_1 - \tau_2)}p(\tau_1) + \frac{\tau_2(\tau_1 - \tau)}{\tau(\tau_1 - \tau_2)}p(\tau_2). \quad (10.33)$$

En dérivant par rapport à τ cette expression de \tilde{p} , on obtient

$$\partial_\tau \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) = \frac{\tau_1\tau_2}{(\tau_1 - \tau_2)\tau^2}p(\tau_1) - \frac{\tau_1\tau_2}{(\tau_1 - \tau_2)\tau^2}p(\tau_2). \quad (10.34)$$

Par suite la relation (10.27) est équivalente à

$$\sigma^2 + \frac{\tau_1\tau_2}{(\tau_1 - \tau_2)\tau^2}p(\tau_1) - \frac{\tau_1\tau_2}{(\tau_1 - \tau_2)\tau^2}p(\tau_2) \neq 0,$$

elle-même équivalente à l'expression (10.32) recherchée. \square

Dans la proposition suivante, on exprime les dérivées partielles de la fonction G donnée par l'expression (10.26).

Proposition 63. *Sous l'hypothèse (10.27), la fonction G donnée par l'expression (10.26) admet comme dérivées partielles*

$$\partial_{\tau_1} G(\tau_1, \tau_2) = -\frac{\partial_{\tau_1} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)}{\sigma^2 + \partial_\tau \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)}, \quad \partial_{\tau_2} G(\tau_1, \tau_2) = -\frac{\partial_{\tau_2} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)}{\sigma^2 + \partial_\tau \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)} \quad (10.35)$$

avec

$$\partial_{\tau_1} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) = \alpha \left(\frac{(p(\tau_1) - p(\tau_2))\tau_2}{\tau_1(\tau_2 - \tau_1)} + p'(\tau_1) \right), \quad \partial_{\tau_2} \tilde{p} = (1 - \alpha) \left(\frac{(p(\tau_2) - p(\tau_1))\tau_1}{(\tau_1 - \tau_2)\tau_2} + p'(\tau_2) \right) \quad (10.36)$$

Démonstration. On rappelle la fonction \mathfrak{F} de classe C^1 , définie par $\mathfrak{F}(\tau, \tau_1, \tau_2) = \sigma^2\tau + \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) - \sigma^2\tau_R + \tilde{p}(\tau_R, \tau_{1R}, \tau_{2R})$. En utilisant l'expression de G et en dérivant \mathfrak{F} par rapport à τ_i , on obtient

$$\partial_{\tau_i} G(\tau_1, \tau_2)(\sigma^2 + \partial_{\tau} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)) + \partial_{\tau_i} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) = 0,$$

d'après le théorème des fonctions implicites. Ceci prouve les relations données par (10.35). Ensuite, en utilisant les expressions des fractions massique et volumique (10.20)-(10.19) et en dérivant la pression \tilde{p} donnée par l'expression (10.18) on trouve :

$$\begin{aligned} \partial_{\tau_1} \tilde{p} &= \partial_{\tau_1} \alpha p(\tau_1) + \partial_{\tau_1} p(\tau_2) + \alpha p'(\tau_1) \\ &= \left(\frac{\varphi}{\tau} + \frac{\alpha}{\tau_2 - \tau_1} \right) p(\tau_1) + \left(\frac{1 - \alpha}{\tau_2 - \tau_1} - \frac{\tau_2}{\tau(\tau_2 - \tau_1)} \right) p(\tau_2) + \alpha p'(\tau_1) \\ &= \frac{\alpha}{\tau_2 - \tau_1} (p(\tau_1) - p(\tau_2)) + \frac{\alpha}{\tau_1} (p(\tau_1) - p(\tau_2)) + \alpha p'(\tau_1) \\ &= \alpha \left(\frac{(p(\tau_1) - p(\tau_2)) \tau_2}{\tau_1 (\tau_2 - \tau_1)} + p'(\tau_1) \right). \end{aligned}$$

De la même manière on trouve l'expression de $\partial_{\tau_2} \tilde{p}$. □

On peut maintenant éliminer τ et u dans la deuxième et troisième équation du système (10.25). En effet, les équations intermédiaires du système (10.25) sont données par :

$$\begin{cases} -\sigma \tau_1'(\xi) - u'(\xi) = -S_1, \\ -\sigma \tau_2'(\xi) - u'(\xi) = S_2. \end{cases} \quad (10.37)$$

On veut maintenant écrire le système (10.37) sous la forme

$$\dot{X}(\xi) = F(X(\xi)),$$

de manière à utiliser les théorèmes 59 et 58 de la variété stable/instable et de la variété centrale.

Proposition 64. *Sous l'hypothèse*

$$\sigma^2 + \alpha p'(\tau_1) + (1 - \alpha) p'(\tau_2) + \frac{p(\tau_1) - p(\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \left(\frac{\tau_1 \tau_2}{\tau^2} - \frac{\alpha \tau_2^2 + (1 - \alpha) \tau_1^2}{\tau_1 \tau_2} \right) \neq 0, \quad (10.38)$$

le système (10.37) s'écrit sous la forme

$$\dot{X}(\xi) = -\frac{M^{-1}}{\sigma} \mathbb{F}(\tau_1, \tau_2)(\xi), \quad (10.39)$$

avec

$$X = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbb{F}(\tau_1, \tau_2) = \begin{pmatrix} -S_1(G(\tau_1, \tau_2), \tau_1, \tau_2) \\ S_2(G(\tau_1, \tau_2), \tau_1, \tau_2) \end{pmatrix}$$

et M la matrice définie par

$$M = \begin{pmatrix} 1 - \partial_{\tau_1} G & -\partial_{\tau_2} G \\ -\partial_{\tau_1} G & 1 - \partial_{\tau_2} G \end{pmatrix}, \quad (10.40)$$

où les $\partial_{\tau_i} G$ pour $i = 1, 2$ sont données par les relations (10.35) et (10.36).

Démonstration. D'une part, comme $u'(\xi) = -\sigma \tau'(\xi)$ et $\tau(\xi) = G(\tau_1, \tau_2)$, le système (10.37) devient

$$\begin{cases} -\sigma \left(\tau_1'(\xi) - \frac{dG}{d\xi}(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) \right) = -S_1(G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \\ -\sigma \left(\tau_2'(\xi) - \frac{dG}{d\xi}(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) \right) = S_2(G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)). \end{cases} \quad (10.41)$$

D'autre part

$$\frac{dG}{d\xi}(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)) = \partial_{\tau_1} G(\tau_1, \tau_2) \tau_1'(\xi) + \partial_{\tau_2} G(\tau_1, \tau_2) \tau_2'(\xi). \quad (10.42)$$

En injectant la relation (10.42) dans le système (10.41), on obtient

$$\begin{cases} -\sigma [\tau_1'(\xi) (1 - \partial_{\tau_1} G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi))) - \tau_2'(\xi) \partial_{\tau_2} G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi))] = -S_1(G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \\ -\sigma [\tau_2'(\xi) (1 - \partial_{\tau_2} G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi))) - \tau_1'(\xi) \partial_{\tau_1} G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi))] = S_2(G(\tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \tau_1(\xi), \tau_2(\xi)), \end{cases} \quad (10.43)$$

ceci est équivalent au système

$$-\sigma M \begin{pmatrix} \dot{\tau}_1 \\ \dot{\tau}_2 \end{pmatrix} = \mathbb{F}(\tau_1, \tau_2),$$

muni des définitions de M et $\mathbb{F}(\tau_1, \tau_2)$. Finalement, il reste à déterminer sous quelle condition la matrice M est inversible. Sous l'hypothèse (10.27), le déterminant de M s'exprime comme suit

$$\begin{aligned} \det M &= (1 - \partial_{\tau_1} G(\tau_1, \tau_2))(1 - \partial_{\tau_2} G(\tau_1, \tau_2)) - \partial_{\tau_1} G(\tau_1, \tau_2) \cdot \partial_{\tau_2} G(\tau_1, \tau_2) \\ &= 1 - \partial_{\tau_1} G(\tau_1, \tau_2) - \partial_{\tau_2} G(\tau_1, \tau_2) \\ &= 1 + \frac{\partial_{\tau_1} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) + \partial_{\tau_2} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)}{\sigma^2 + \partial_{\tau} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)} \\ &= \frac{\sigma^2 + \partial_{\tau} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) + \partial_{\tau_1} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2) + \partial_{\tau_2} \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)}{\sigma^2 + \tilde{p}(\tau, \tau_1, \tau_2)}. \end{aligned}$$

Par suite la matrice M est inversible si et seulement si

$$\sigma^2 + \alpha p'(\tau_1) + (1 - \alpha) p'(\tau_2) + \frac{p(\tau_1) - p(\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2} \left(\frac{\tau_1 \tau_2}{\tau^2} - \frac{\alpha \tau_2^2 + (1 - \alpha) \tau_1^2}{\tau_1 \tau_2} \right) \neq 0. \quad (10.44)$$

□

Le champ de vecteurs \mathbb{F} est de classe \mathcal{C}^∞ par la régularité des termes sources S_1 et S_2 . De plus les points critiques du système (10.39) sont donnés par :

$$\begin{cases} G(\tau_1, \tau_2) = \tau_1, \\ G(\tau_1, \tau_2) = \tau_2 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} (\tau_{1R}, \tau_{2R}) \text{ avec } G(\tau_{1R}, \tau_{2R}) = \tau_R, \\ (\tau_{1L}, \tau_{2L}) \text{ avec } G(\tau_{1L}, \tau_{2L}) = \tau_L. \end{cases} \quad (10.45)$$

Afin de compléter l'étude prouvant l'existence d'une orbite hétérocline joignant les deux états (τ_{1L}, τ_{2L}) et (τ_{1R}, τ_{2R}) , on a besoin de déterminer la matrice Jacobienne de \mathbb{F} au point (τ_{1L}, τ_{2L}) et de chercher les valeurs et vecteurs propres pour appliquer les théorèmes 59 et 58 de la variété stable/instable et de la variété centrale. La complexité des expressions de S_1 et S_2 (10.23)-(10.24) ne permet pas de déterminer explicitement les valeurs propres.

Pour cette raison, on introduit un autre système relaxé dont les termes sources sont plus simples à manipuler que ceux du système (10.17).

10.3 Le p -système relaxé en (Q_α, Q_φ)

Dans cette partie, on étend le p -système (10.6) en considérant cette fois deux équations sur les fractions $(\alpha, \varphi)^t$ avec des termes sources issus du système dynamique (10.15) pondérés par un temps de relaxation $\varepsilon > 0$.

Soit Q_α et Q_φ les fonctions définies par

$$Q_\alpha(\tau, \alpha, \varphi) = \alpha(1 - \alpha) \left(p \left(\frac{\alpha \tau}{\varphi} \right) - p \left(\frac{(1 - \alpha) \tau}{1 - \varphi} \right) \right), \quad (10.46)$$

$$Q_\varphi(\tau, \alpha, \varphi) = \varphi(1 - \varphi) \left(p \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi} \right) - p \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi} \right) \right), \quad (10.47)$$

pour tout $(\tau, \alpha, \varphi) \in \mathbb{R}_+^* \times]0, 1]^2$. On définit alors le système isotherme suivant

$$\begin{cases} \partial_t \tau - \partial_x u = 0, \\ \partial_t \alpha = \frac{1}{\varepsilon} Q_\alpha(\tau, \alpha, \varphi), \\ \partial_t \varphi = \frac{1}{\varepsilon} Q_\varphi(\tau, \alpha, \varphi), \\ \partial_t u + \partial_x P(\tau, \alpha, \varphi) = 0. \end{cases} \quad (10.48)$$

avec

$$P(\tau, \alpha, \varphi) = \alpha p \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi} \right) + (1 - \alpha) p \left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi} \right), \quad (10.49)$$

et p est la pression de van der Waals.

10.3.1 Méthode d'ondes progressives

Soit $w_L = (\tau_L, u_L)^t$ et $w_R = (\tau_R, u_R)^t$ deux états admissibles dans le domaine $\mathbb{R}_+^* \times \mathbb{R}$ et (σ, w_L, w_R) une discontinuité du p -système (10.6) satisfaisant les relations de Rankine-Hugoniot (10.8).

Definition 65. Une solution v est une onde progressive de vitesse $1/\varepsilon$ joignant les états w_L et w_R s'il existe un profil \tilde{v} tel que

$$v(t, x) = \tilde{v}(\xi) = (\tilde{\tau}(\xi), \tilde{\alpha}(\xi), \tilde{\varphi}(\xi), \tilde{u}(\xi)) \text{ avec } \xi = \frac{x - \sigma t}{\varepsilon} \quad (10.50)$$

$$\begin{cases} \lim_{\xi \rightarrow +\infty} (\tau, \alpha, \varphi, u)(\xi) = (\tau_R, \alpha_R, \varphi_R, u_R), \\ \lim_{\xi \rightarrow -\infty} (\tau, \alpha, \varphi, u)(\xi) = (\tau_L, \alpha_L, \varphi_L, u_L) \end{cases} \quad (10.51)$$

avec (α_i, φ_i) pour $i = L, R$ les équilibres possibles du système dynamique (10.15) et $v = (\tau, \alpha, \varphi, u)^t$ est une solution du système (10.48).

Dans ce qui suit on omet les tildes pour la simplification. À nouveau le système relaxé (10.48) ne satisfait pas les conditions suffisantes de Dressel et Yong [DY06] qui assurent l'existence d'ondes progressives.

La méthode d'ondes progressives appliquée au système (10.48), nous ramène au système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} -\sigma \tau'(\xi) - u'(\xi) = 0, \\ -\sigma \alpha'(\xi) = Q_\alpha(\tau(\xi), \alpha(\xi), \varphi(\xi)), \\ -\sigma \varphi'(\xi) = Q_\varphi(\tau(\xi), \alpha(\xi), \varphi(\xi)), \\ -\sigma u'(\xi) + \frac{d}{d\xi} P(\tau(\xi), \alpha(\xi), \varphi(\xi)) = 0, \end{cases} \quad (10.52)$$

où l'on rappelle que toutes les dérivées figurant ce dernier système (10.52) sont par rapport à la variable ξ . Dans la proposition suivante, on explique pourquoi on peut éliminer les variables τ et u et ne travailler qu'avec α et φ .

Proposition 66. Soit $(\tau(\xi), \alpha(\xi), \varphi(\xi), u(\xi))$ une solution du système (10.48) alors il existe une fonction G_1 tel que

$$\tau(\xi) = G_1(\alpha(\xi), \varphi(\xi)) \quad (10.53)$$

sous l'hypothèse

$$\sigma^2 + \partial_\tau P(\tau(\xi), \alpha(\xi), \varphi(\xi)) \neq 0. \quad (10.54)$$

Démonstration. D'après la dernière équation du système (10.52), on a

$$-\sigma u(\xi) + P(\tau(\xi), \alpha(\xi), \varphi(\xi)) = Cte = -\sigma u_R + P(\tau_R, \alpha_R, \varphi_R). \quad (10.55)$$

En injectant l'expression de u donnée par la relation (10.28) dans l'équation (10.55), on obtient

$$\sigma^2 \tau(\xi) + P(\tau(\xi), \alpha(\xi), \varphi(\xi)) = \sigma^2 \tau_R + P(\tau_R, \alpha_R, \varphi_R). \quad (10.56)$$

Soit F la fonction régulière définie par $F(\tau, \alpha, \varphi) = \sigma^2 \tau + P(\tau, \alpha, \varphi) - \sigma^2 \tau_R - P(\tau_R, \alpha_R, \varphi_R)$.
Dérivons la fonction F par rapport à τ pour obtenir

$$\frac{\partial}{\partial \tau} F(\tau, \alpha, \varphi) = \sigma^2 + \partial_\tau P(\tau, \alpha, \varphi). \quad (10.57)$$

Le théorème des fonctions implicites assure alors l'existence d'une fonction G_1 tel que $\tau = G_1(\alpha, \varphi)$, à condition que $\frac{\partial}{\partial \tau} F(\tau, \alpha, \varphi)$, donnée par l'identité (10.57), soit différente de zéro. \square

L'hypothèse (10.54) est assurée dans les deux cas suivants :

- Cas supersonique : $\sigma^2 > -\partial_\tau P(\tau, \alpha, \varphi)$.
- Cas subsonique : $\sigma^2 < -\partial_\tau P(\tau, \alpha, \varphi)$.

Proposition 67. *L'hypothèse (10.56) est équivalente à l'hypothèse suivante :*

$$\sigma^2 + \frac{\alpha^2}{\varphi} p'(\tau_1) + \frac{(1-\alpha)^2}{1-\varphi} (1-\alpha) p'(\tau_2) \neq 0, \quad (10.58)$$

avec τ_1 et τ_2 définis par (10.13) et (10.14).

Démonstration. La pression P est donnée par

$$P(\tau, \alpha, \varphi) = \alpha p\left(\frac{\alpha}{\varphi} \tau\right) + (1-\alpha) p\left(\frac{1-\alpha}{1-\varphi} \tau\right).$$

Ainsi la dérivée de P par rapport à τ est

$$\partial_\tau P(\tau, \alpha, \varphi) = \frac{\alpha^2}{\varphi} p'(\tau_1) + \frac{(1-\alpha)^2}{1-\varphi} (1-\alpha) p'(\tau_2). \quad (10.59)$$

Enfin, on dérive la relation (10.56) par rapport à τ en utilisant l'expression (10.59). \square

Supposons que l'hypothèse (10.56) est vérifiée. Alors on peut éliminer les deuxième et troisième équations dans le système différentiel (10.52). Ainsi on considère le système suivant

$$\begin{cases} -\sigma \alpha'(\xi) = Q_\alpha(G_1(\alpha(\xi), \varphi(\xi)), \alpha(\xi), \varphi(\xi)), \\ -\sigma \varphi'(\xi) = Q_\varphi(G_1(\alpha(\xi), \varphi(\xi)), \alpha(\xi), \varphi(\xi)). \end{cases} \quad (10.60)$$

avec Q_α et Q_φ sont données par les expressions (10.46)-(10.47).

Le système (10.60) peut s'écrire sous la forme

$$\begin{pmatrix} \alpha'(\xi) \\ \varphi'(\xi) \end{pmatrix} = \frac{-1}{\sigma} \mathbb{F}(\alpha(\xi), \varphi(\xi)), \quad (10.61)$$

avec \mathbb{F} le champ de vecteurs défini par

$$\mathbb{F} := \begin{pmatrix} Q_\alpha \\ Q_\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha(1-\alpha) \left(p \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right) - p \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right) \right) \\ \varphi(1-\varphi) \left(\mu \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right) - \mu \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right) \right) \end{pmatrix}. \quad (10.62)$$

Le champ de vecteurs \mathbb{F} est bien défini et de classe C^∞ sur le rectangle $A = [\min(\alpha_L, \alpha_R), \max(\alpha_L, \alpha_R)] \times [\min(\varphi_L, \varphi_R), \max(\varphi_L, \varphi_R)] \subset]0, 1[^2$. De plus, les points critiques du système (10.60) sont $\{(\alpha^*, \varphi^*)\}$ vérifiant (10.16) et la droite $\{(\alpha, \alpha), \alpha \in]0, 1[\}$. Cette dernière droite divise le rectangle A en deux triangles

$$A_1 = \{(\alpha, \varphi) \in A; \alpha \leq \varphi\}, \quad A_2 = \{(\alpha, \varphi) \in A; \alpha \geq \varphi\}.$$

On souhaite montrer que le système différentiel (10.60) admet une orbite hétérocline joignant les deux points critiques (α_L, φ_L) et (α_R, φ_R) et qui prend ses valeurs dans le domaine compact A . Pour cela, la première étape consiste à déterminer la matrice jacobienne du champ de vecteurs \mathbb{F} au point (α_L, φ_L) .

Proposition 68. *La matrice Jacobienne $J_{\mathbb{F}}$ du champ de vecteurs \mathbb{F} (10.62) en un point donné (α, φ) s'exprime comme suit*

$$J_{\mathbb{F}} = \begin{pmatrix} \partial_\alpha Q_\alpha & \partial_\alpha Q_\varphi \\ \partial_\varphi Q_\alpha & \partial_\varphi Q_\varphi \end{pmatrix} \quad (10.63)$$

avec

$$\begin{aligned} \partial_\alpha Q_\alpha &= (1-2\alpha) \left(p \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right) - p \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right) \right) \\ &+ \alpha(1-\alpha) \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi) + \alpha \partial_\alpha G_1(\alpha, \varphi)}{\varphi} \right) p' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right) \\ &+ \alpha(1-\alpha) \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi) - (1-\alpha) \partial_\alpha G_1(\alpha, \varphi)}{1-\varphi} \right) p' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right), \\ \partial_\varphi Q_\alpha &= \alpha(1-\alpha) \left(\frac{-\alpha G_1(\alpha, \varphi) + \alpha \varphi \partial_\varphi G_1(\alpha, \varphi)}{\varphi^2} \right) p' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right) \\ &- \alpha(1-\alpha) \left(\frac{(1-\alpha)G_1(\alpha, \varphi) + (1-\alpha)(1-\varphi) \partial_\varphi G_1(\alpha, \varphi)}{(1-\varphi)^2} \right) p' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right), \\ \partial_\alpha Q_\varphi &= \varphi(1-\varphi) \left(\frac{-G_1(\alpha, \varphi) + (1-\alpha) \partial_\alpha G_1(\alpha, \varphi)}{1-\varphi} \right) \mu' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right) \\ &- \varphi(1-\varphi) \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi) + \alpha \partial_\alpha G_1(\alpha, \varphi)}{\varphi} \right) \mu' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right), \\ \partial_\varphi Q_\varphi &= (1-2\varphi) \left(\mu \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right) - \mu \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right) \right) \\ &+ \varphi(1-\varphi) \left(\frac{(1-\alpha)G_1(\alpha, \varphi) + (1-\alpha)(1-\varphi) \partial_\varphi G_1(\alpha, \varphi)}{(1-\varphi)^2} \right) \mu' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)(1-\alpha)}{1-\varphi} \right) \\ &- \varphi(1-\varphi) \left(\frac{-\alpha G_1(\alpha, \varphi) + \alpha \varphi \partial_\varphi G_1(\alpha, \varphi)}{\varphi^2} \right) \mu' \left(\frac{G_1(\alpha, \varphi)\alpha}{\varphi} \right). \end{aligned} \quad (10.64)$$

Démonstration. La démonstration se fait en dérivant \mathbb{F} donnée par l'expression (10.62) par rapport aux variables α et φ . \square

Vu la complexité des termes de la matrice Jacobienne $J_{\mathbb{F}}$ il est alors difficile de connaître le signe de ses valeurs propres. On note que le signe des valeurs propres permet de connaître la nature attractive ou répulsive du point d'équilibre.

Proposition 69. *Le point d'équilibre (α_L, φ_L) tel que $\alpha_L = \varphi_L$ est un point attractif.*

Démonstration. Au point $(\alpha_L, \varphi_L) = (\alpha_L, \alpha_L)$, la Jacobienne $J_{\mathbb{F}}$ (10.63) s'écrit

$$J_{\mathbb{F}}(\alpha_L, \alpha_L) = \begin{pmatrix} G_1(\alpha_L, \alpha_L)p'(G(\alpha_L, \varphi_L)) & -G_1(\alpha_L, \alpha_L)\mu'(G_1(\alpha_L, \alpha)) \\ -G_1(\alpha_L, \alpha_L)p'(G_1(\alpha_L, \alpha)) & G_1(\alpha_L, \alpha_L)\mu'(G_1(\alpha_L, \alpha)) \end{pmatrix} \quad (10.65)$$

Les valeurs propres de la matrice $J_{\mathbb{F}}(\alpha_L, \varphi_L)$ λ_1 et λ_2 sont réelles avec

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = G(\alpha_L, \alpha_L) (p'(G(\alpha_L, \alpha_L)) + \mu'(G(\alpha_L, \alpha_L))).$$

Or le point (α_L, φ_L) est tel que $\tau_L = G(\alpha_L, \varphi_L)$ et correspond à un état de phase pure. On rappelle que dans les régions de phases pures, la pression p et le potentiel chimique μ de van der Waals sont des fonctions décroissantes de τ . Ainsi, la valeur propre λ_2 a un signe négatif. On note finalement que la dimension de la variété stable est égale à celle de la variété centrale qui vaut 1. \square

De même, les valeurs propres associées à la Jacobienne de \mathbb{F} au point d'équilibre de phase pure $(\alpha_R, \varphi_R) = (\alpha_R, \alpha_R)$ sont réelles avec une valeur propre nulle et une autre strictement négative. On peut alors dire que l'existence d'une solution qui décolle du point d'équilibre (α_L, α_L) n'est pas assurée par le théorème de la variété stable/instable (58). Tout ce qu'on peut dire par ce dernier théorème, c'est la convergence de la solution maximale (α, φ) vers (α_L, φ_L) quand $\xi \rightarrow +\infty$ ce qui n'est pas conforme avec la définition d'onde progressive.

10.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a adapté la technique d'ondes progressives à deux systèmes d'équations aux dérivées partielles isothermes relaxés avec des termes sources issus des systèmes dynamiques construits dans la première partie, le but étant de déterminer les profils de chocs admissibles pour le modèle à l'équilibre associé. On a commencé l'étude avec le p -système relaxé en volumes spécifiques τ_1 et τ_2 . On s'est intéressé d'abord à linéariser le système d'équations différentielles obtenu. Vu la complexité des termes sources de ce système relaxé, on a introduit un second système de relaxation sur les fractions massique φ et volumique α . On est arrivé à linéariser le système différentiel ordinaire au voisinage de tout point d'équilibre (α_L, φ_L) en adaptant le travail [CC08]. La difficulté réside dans la détermination des signes des valeurs propres associées. Pour un point d'équilibre de phases pures, on a montré, par les propriétés de la loi d'état de van der Waals, qu'un tel point est attractif. Ceci signifie que le théorème de la variété stable/instable ne garantit pas l'existence d'une solution qui part dans le passé de (α_L, φ_L) et qui rejoint dans le futur le point (α_R, φ_R) .



Application à un système d'équations d'Euler isotherme

Dans ce chapitre, on souhaite coupler les systèmes dynamiques isothermes construits dans le chapitre 5 de la partie I à la dynamique des fluides. On suppose que le fluide est compressible. La masse totale est conservée et les deux phases composant le fluide évoluent à la même vitesse. Ceci permet le travail avec les équations d'Euler données par

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \tilde{p}) = 0, \end{cases} \quad (11.1)$$

avec $\rho = \rho(x, t)$ la masse volumique du fluide, $u = u(x, t)$ sa vitesse et \tilde{p} sa pression. La première équation du système (11.1) représente la conservation de la masse totale du fluide et la deuxième équation décrit la conservation de la quantité de mouvement. Afin de décrire la transition de phase liquide-vapeur avec apparition d'états métastables, on adopte la modélisation proposée dans [JM16]. La dynamique des phases liquide et vapeur est représentée par deux lois supplémentaires avec termes sources de relaxation. Les termes sources de relaxation utilisés dans ce chapitre sont issus des systèmes dynamiques étudiés dans le chapitre 5 de la partie I. La loi de pression \tilde{p} est une loi de mélange faisant intervenir la pression de van der Waals. On rappelle brièvement les propriétés de la loi de pression de van der Waals p en s'appuyant sur le chapitre 5 de la partie I de ce manuscrit. On considère la loi réduite isotherme de van der Waals :

$$\begin{aligned} f(\rho) &= -3\rho^2 + \frac{8}{3}\rho\theta \left(\log \left(\frac{3\rho}{3-\rho} \right) - 1 \right), \\ p(\rho) &= -3\rho^2 + \frac{8\rho\theta}{3-\rho}, \\ \mu(\rho) &= -6\rho + \frac{8}{3}\theta \log \left(\frac{3\rho}{3-\rho} \right) + \frac{8}{3} \left(\frac{3\rho\theta}{3-\rho} \right), \end{aligned} \quad (11.2)$$

pour $\rho \in]0, 3[$. Pour une température fixe θ , la pression p de van der Waals est caractérisée par une zone délimitée entre les extrema locaux de la pression p notés ρ_- et ρ_+ , telle que p est une fonction décroissante en fonction de la densité ρ sur la zone $]\rho_-, \rho_+[$. La loi des aires égales de Maxwell [Cal85] introduit l'unique couple $(\rho_1^*, \rho_2^*)^t \in]0, 3[^2$. La zone métastable est alors définie par l'ensemble $]\rho_1^*, \rho_-[\cup]\rho_+, \rho_2^*[$. La phase liquide est déterminée pour $\rho \in [\rho_+, 3)$ alors que la phase vapeur est décrite par l'intervalle $(0, \rho_-]$. Dans la figure 11.2, on représente la pression p et le potentiel chimique μ de van der Waals dans le plan (ρ, p) et (ρ, μ) respectivement pour une température $T = 0.85$.

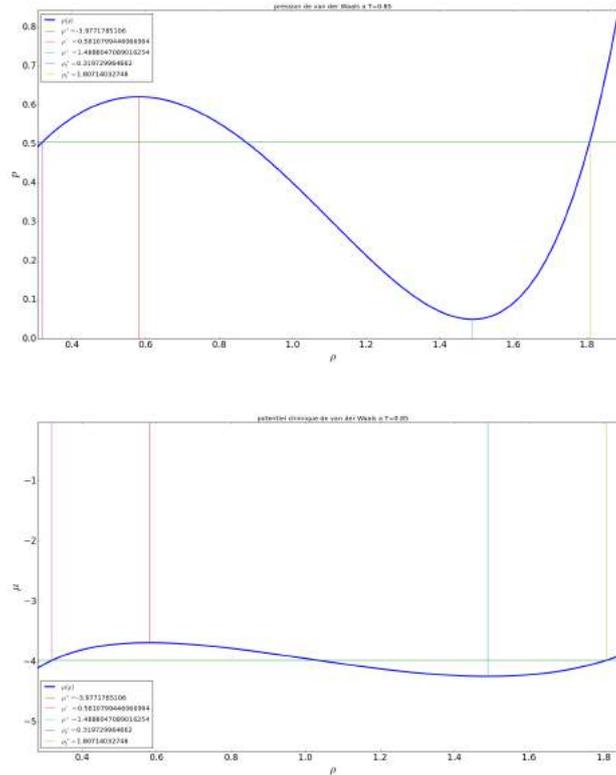


FIGURE 11.1 – Représentation de la loi réduite de van der Waals dans le plan (ρ, p) et (ρ, μ) respectivement pour une température $T = 0.85$.

Dans la suite, on désigne par α la fraction volumique de la phase 1 et par φ la fraction massique de la phase 1. En fixant la densité totale ρ , et en suivant la même technique proposée dans le chapitre 5 de la partie I, on peut construire des termes sources agissant sur un vecteur de variables d'états $r \in \mathbb{R}^2$ et capable de minimiser l'énergie définie par

$$F : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \quad (11.3)$$

$$(r; \rho) \mapsto \alpha_1(r; \rho) f(\rho_1(r; \rho)) + \alpha_2(r; \rho) f(\rho_2(r; \rho)),$$

avec f l'énergie libre de van der Waals donnée par (11.2) et dont les équilibres correspondent à l'équilibre thermodynamique donnés par

- Phases pures liquide et vapeur incluant les états métastables.
- États de mélanges : $r^* \in \mathbb{R}^2$ fonction du couple $(\rho_1^*, \rho_2^*)^t$ vérifiant

$$p(\rho_1^*) = p(\rho_2^*), \quad \mu(\rho_1^*) = \mu(\rho_2^*). \quad (11.4)$$

On utilise par la suite les trois choix de vecteurs r étudiés au chapitre 5 de la partie I : $(\rho_1, \rho_2)^t$, $(\alpha, \Delta\rho := \rho_2 - \rho_1)^t$ et $(\alpha, \varphi)^t$.

Terme source en $r = (\rho_1, \rho_2)$. En définissant l'énergie relative entre les densités a et b par

$$f(a|b) := f(a) - f(b) - \mu(b)(a - b), \quad (11.5)$$

le terme source en fonction de $(r; \rho)^t$ s'établit alors comme suit

$$\begin{cases} Q_{\rho_1}(r; \rho) = -(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_2|\rho_1), \\ Q_{\rho_2}(r; \rho) = (\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_1|\rho_2). \end{cases} \quad (11.6)$$

Dans ce cas et sous l'hypothèse

$$0 < \rho_1 \leq \rho \leq \rho_2, \quad \rho_1 < \rho_2, \quad (11.7)$$

les fractions volumiques α et $1 - \alpha$ peuvent être considérées comme fonctions du vecteur $(\rho, \rho_1, \rho_2)^t$ comme suit

$$\begin{aligned} \alpha_1 :]0, 3[^3 &\rightarrow [0, 1] \\ (\rho, \rho_1, \rho_2) &\mapsto \frac{\rho - \rho_2}{\rho_1 - \rho_2}, \end{aligned} \quad (11.8)$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 :]0, 3[^3 &\rightarrow [0, 1] \\ (\rho, \rho_1, \rho_2) &\mapsto -\frac{\rho - \rho_1}{\rho_1 - \rho_2}. \end{aligned} \quad (11.9)$$

Terme source en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Soit $\Delta\rho := \rho_2 - \rho_1$ la nouvelle variable qui décrit l'écart des masses volumiques entre les deux phases. Ainsi, on peut considérer les masses volumiques ρ_1 et ρ_2 comme fonctions de $(\alpha, \Delta\rho; \rho)^t$:

$$\rho_1 = \rho - (1 - \alpha)\Delta\rho, \quad (11.10)$$

$$\rho_2 = \rho + \alpha\Delta\rho. \quad (11.11)$$

Le système dynamique en fonction de $(\alpha, \Delta\rho; \rho)^t$ est défini alors par

$$\begin{cases} \tilde{Q}_\alpha(r, \rho) = \alpha(1 - \alpha)(f(\rho_2) - f(\rho_1) - \alpha(\Delta\rho)\mu(\rho_1) - (1 - \alpha)(\Delta\rho)\mu(\rho_2)), \\ \tilde{Q}_{\Delta\rho}(r, \rho) = \alpha(1 - \alpha)(\Delta\rho)^2(\mu(\rho_1) - \mu(\rho_2)). \end{cases} \quad (11.12)$$

Terme source en $r = (\alpha, \varphi)$. On note d'abord que les masses volumiques partielles ρ_i de la phase i pour $i = 1, 2$ peuvent être définies comme fonction de ρ , α et φ :

$$\begin{aligned} \rho_1 :]0, 3[\times]0, 1[^2 &\rightarrow]0, 3[\\ (\rho, \alpha, \varphi) &\mapsto \frac{\varphi\rho}{\alpha}, \end{aligned} \quad (11.13)$$

$$\begin{aligned} \rho_2 :]0, 3[\times]0, 1[^2 &\rightarrow]0, 3[\\ (\rho, \alpha, \varphi) &\mapsto \frac{(1 - \varphi)\rho}{1 - \alpha}. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Le dernier choix du système dynamique en fonction de $(\alpha, \varphi; \rho)^t$ s'établit comme

$$\begin{cases} Q_\alpha(r; \rho) = \alpha(1 - \alpha)(p(\rho_1) - p(\rho_2)), \\ Q_\varphi(r; \rho) = \varphi(1 - \varphi)(\mu(\rho_2) - \mu(\rho_1)), \end{cases} \quad (11.15)$$

avec les ρ_i , pour $i = 1, 2$ sont données par les expressions (11.13)-(11.14).

Dans ce chapitre, on s'intéresse à relaxer le système d'Euler (11.1) en s'appuyant sur les choix des termes sources ci-dessus. Comme on a mentionné dans le chapitre précédent, la technique de relaxation [Mas15] repose sur l'augmentation du système d'équilibre ce qui mène à un système augmenté relaxé avec des équations intermédiaires couplés avec des termes sources et un temps de relaxation $\varepsilon > 0$ qui garantit le retour à l'équilibre thermodynamique. On note d'abord que le couplage du terme source (11.6) avec la dynamique du fluide a été étudiée dans [JM16]. Dans ce travail, on va relaxer alors le système d'Euler (11.1) en utilisant les deux termes sources (11.15) et (11.12). Dans un premier temps, on va décrire la dérivation du système augmenté en $(\alpha, \varphi)^t$ et étudier l'hyperbolicité du système construit. Ensuite, on va décrire la méthode numérique utilisée pour avoir les résultats numériques. Il s'agit d'une méthode de splitting en temps pour traiter les termes sources. On utilise finalement la relaxation instantanée tel que c'est fait par exemple dans [Gui07]. Pour cela on fait le travail avec le système agmenté en $(\alpha, \Delta\rho)^t$ et on présente les résultats numériques obtenus dans le cas de la relaxation classique et la relaxation instantanée.

11.1 Modèle homogène isotherme en (α, φ)

Dans cette partie, on s'intéresse à décrire la construction d'un système isotherme 4×4 qui permet la transition de phase liquide vapeur et qui relaxe vers l'équilibre thermodynamique décrit par le système dynamique en fractions (α, φ) vu au chapitre 5 de la partie I et les termes sources de relaxation (11.15).

11.1.1 Dérivation du modèle

On traite le cas isotherme ainsi on rappelle qu'un fluide ayant une masse $M \geq 0$ et un volume $V \geq 0$ sera décrit à l'équilibre thermodynamique par son énergie libre de Helmholtz F qui est une fonction positivement homogène de degré 1 (PH1) et qui vérifie la relation thermodynamique fondamentale en extensif suivante :

$$dF = \mu dM - p dV, \quad (11.16)$$

où p et μ sont respectivement la pression et le potentiel chimique du fluide. On veut maintenant construire un modèle homogène à deux phases. Pour cela, on va s'appuyer sur les références [Hur17, GR96] et quelques hypothèses.

Soit (x, t) le couple spatio-temporel dans $\mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}$.

On suppose d'abord que la masse totale M du fluide est constante le long des trajectoires. Ceci correspond à la relation suivante :

$$\frac{dM}{dt} = 0. \quad (11.17)$$

De plus, on considère que la variation du volume V du fluide est due à la divergence en espace du champ de vitesse u , ainsi on obtient :

$$dV = V \nabla_x \cdot u dt. \quad (11.18)$$

Finalement, on suppose que la variation de la vitesse u suit la première loi de Newton, en considérant juste les forces associées à la pression du mélange \tilde{p} , ce qui donne

$$d(Mu) = -V \nabla_x \cdot \tilde{p} dt. \quad (11.19)$$

Soit $\rho = \frac{M}{V}$ la masse volumique totale du fluide.

En utilisant les relations (11.17)-(11.18), on trouve

$$\frac{d}{dt}(\rho) = -\rho \nabla_x \cdot u. \quad (11.20)$$

Ainsi, en exprimant la dérivée particulaire de la masse volumique ρ , on trouve l'équation de la continuité décrivant la conservation de la masse :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla_x \cdot (\rho u) = 0. \quad (11.21)$$

De la même manière, en utilisant cette fois les relations (11.17)-(11.18)-(11.21), l'équation de la quantité de mouvement s'établit comme suit :

$$\frac{d}{dt}(\rho u) = -\nabla_x \cdot \tilde{p} - \rho u \nabla_x \cdot u. \quad (11.22)$$

Ainsi, en exprimant la dérivée particulaire de la quantité de mouvement, on trouve la deuxième équation du système d'Euler (11.1) qui représente la conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \nabla_x \cdot (\rho u^2 + \tilde{p}) = 0. \quad (11.23)$$

Maintenant, on introduit le terme de relaxation $\varepsilon > 0$ dans le terme source (11.15) pour obtenir

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\alpha = \frac{1}{\varepsilon}\alpha(1-\alpha) \left(p\left(\frac{\varphi\rho}{\alpha}\right) - p\left(\frac{(1-\varphi)\rho}{1-\alpha}\right) \right) := \frac{1}{\varepsilon}Q_\alpha, \\ \frac{d}{dt}\varphi = \frac{1}{\varepsilon}\varphi(1-\varphi) \left(\mu\left(\frac{(1-\varphi)\rho}{1-\alpha}\right) - \mu\left(\frac{\varphi\rho}{\alpha}\right) \right) := \frac{1}{\varepsilon}Q_\varphi. \end{cases} \quad (11.24)$$

On veut maintenant coupler le système dynamique ci-dessus (11.24) avec la dynamique du fluide. On considère alors la première équation du système (11.24). En utilisant la même technique que précédemment et les relations (11.17)-(11.18), on trouve

$$\frac{d}{dt}(\rho\alpha) = \rho\frac{Q_\alpha}{\varepsilon} - \alpha\rho\nabla_x \cdot (u), \quad (11.25)$$

qui se réécrit sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\alpha) + \nabla_x \cdot (\rho\alpha u) = \rho\frac{Q_\alpha}{\varepsilon}. \quad (11.26)$$

De la même manière, en considérant la deuxième équation du système dynamique (11.24) et les relations (11.17)-(11.18), on trouve l'EDP sur la fraction massique φ donnée par

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) + \nabla_x \cdot (\rho\varphi u) = \rho\frac{Q_\varphi}{\varepsilon}. \quad (11.27)$$

En combinant alors les équations (11.21)-(11.22)-(11.26)-(11.27), on obtient le système 4×4 isotherme en une dimension d'espace suivant

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\alpha\rho) + \partial_x(\alpha\rho u) = \rho\frac{Q_\alpha}{\varepsilon}, \\ \partial_t(\varphi\rho) + \partial_x(\varphi\rho u) = \rho\frac{Q_\varphi}{\varepsilon}, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \tilde{p}(\rho, \alpha, \varphi)) = 0, \end{cases} \quad (11.28)$$

avec $(t, x) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}$, $\rho > 0$ la masse volumique totale du fluide, $u \in \mathbb{R}$ sa vitesse, α la fraction volumique de la phase 1, φ la fraction massique de la phase 1, \tilde{p} la pression du mélange définie par

$$\tilde{p}(\rho, \alpha, \varphi) = \alpha p(\rho_1(\rho, \alpha, \varphi)) + (1-\alpha)p(\rho_2(\rho, \alpha, \varphi)), \quad (11.29)$$

où les masses volumiques partielles de chaque phase ρ_i , pour $i = 1, 2$ sont décrites par les expressions (11.13)-(11.14).

11.1.2 Propriétés du modèle homogène

Maintenant, on va étudier l'hyperbolicité du système homogène associé au système (11.28). On considère alors le système homogène suivant :

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\alpha\rho) + \partial_x(\alpha\rho u) = 0, \\ \partial_t(\varphi\rho) + \partial_x(\varphi\rho u) = 0, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \tilde{p}(\rho, \alpha, \varphi)) = 0. \end{cases} \quad (11.30)$$

En définissant $W = (\rho, \alpha, \varphi, u)^t$ comme vecteur de variables primitives, on vérifie que le système (11.30) s'écrit sous la forme quasi-linéaire suivante :

$$\partial_t W + A(W)\partial_x W = 0, \quad (11.31)$$

avec

$$A(W) = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 & \rho \\ 0 & u & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u & 0 \\ A_1(W) & A_2(W) & A_3(W) & u \end{pmatrix} \quad (11.32)$$

et

$$\begin{aligned} A_1(W) &= \frac{\varphi p'(\rho_1) + (1 - \varphi)p'(\rho_2)}{\rho}, \\ A_2(W) &= \frac{p(\rho_1) - p(\rho_2) - \rho_1 p'(\rho_1) + \rho_2 p'(\rho_2)}{\rho}, \\ A_3(W) &= p'(\rho_1) - p'(\rho_2). \end{aligned} \quad (11.33)$$

Proposition 70. *Le système (11.30) est hyperbolique si seulement si*

$$\varphi p'(\rho_1) + (1 - \varphi)p'(\rho_2) \geq 0. \quad (11.34)$$

Démonstration. Le système (11.30) est dit hyperbolique si et seulement si les valeurs propres correspondantes à la matrice $A(W)$ donnée par l'expression (11.32) sont réelles.

En effet, l'équation caractéristique associée à la matrice $A(W)$ s'établit comme suit :

$$(u - \lambda)^2(u - c - \lambda)(u + c - \lambda) = 0, \quad (11.35)$$

où c représente la vitesse du son donnée par

$$c := c(r) = \sqrt{\varphi p' \left(\frac{\varphi \rho}{\alpha} \right) + (1 - \varphi) p' \left(\frac{(1 - \varphi) \rho}{1 - \alpha} \right)}, \quad (11.36)$$

avec $r = (\rho, \alpha, \varphi)^t$ le vecteur de variables admissibles. Ainsi, on obtient les quatre valeurs propres pour la matrice $A(W)$ comme solutions de l'équation caractéristique (11.35) :

$$\lambda_1(W) = u - c, \quad \lambda_2(W) = \lambda_3(W) = u, \quad \lambda_4(W) = u + c. \quad (11.37)$$

Par conséquent, on vérifie que les valeurs propres (11.37) sont réelles si et seulement si

$$\varphi p' \left(\frac{\varphi \rho}{\alpha} \right) + (1 - \varphi) p' \left(\frac{(1 - \varphi) \rho}{1 - \alpha} \right) \geq 0,$$

qui est équivalent à

$$\frac{\varphi^2 \rho}{\alpha} \mu' \left(\frac{\varphi \rho}{\alpha} \right) + \frac{(1 - \varphi)^2 \rho}{1 - \alpha} \mu' \left(\frac{(1 - \varphi) \rho}{1 - \alpha} \right) \geq 0. \quad (11.38)$$

On vérifie de plus qu'un choix possible pour les vecteurs propres à droite $r_i(W)$, $i = 1, \dots, 4$ associés aux valeurs propres $\lambda_i(W)$ c'est -à-dire les vecteurs vérifiant

$$A(w)r_i(W) = \lambda_i(W)r_i(W), \quad (11.39)$$

est le suivant

$$r_1(W) = \begin{pmatrix} -\frac{\rho}{c} \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad r_2(W) = \begin{pmatrix} -\frac{A_3}{A_1} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad r_3(W) = \begin{pmatrix} -\frac{A_2}{A_1} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad r_4(W) = \begin{pmatrix} \frac{\rho}{c} \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (11.40)$$

où les termes A_1 , A_2 et A_3 sont définis par les expressions (11.33) et c est la vitesse du son donnée par l'expression (11.36). Finalement, on note que si les quantités ρ , α et φ vérifient l'hypothèse (11.38) alors la matrice $A(W)$ est diagonalisable dans \mathbb{R} et l'ensemble des vecteurs propres $r_i(W)$, $i = 1, \dots, 4$ constitue une base de \mathbb{R}^4 , ce qui montre l'hyperbolicité du système (11.30). \square

11.1.3 Structure des ondes

Dans ce paragraphe, on s'étudie la structure des ondes associées au système homogène (11.30). Pour cela, on suppose d'abord que les quantités ρ , α et φ satisfont l'hypothèse d'hyperbolicité (11.38).

Proposition 71. *La vitesse du son c donnée par l'expression (11.36) vérifie les relations suivantes :*

$$\rho c^2(r) = \alpha \rho_1(r) p'(\rho_1(r)) + (1 - \alpha) \rho_2(r) p'(\rho_2(r)), \quad (11.41)$$

$$\nabla_r c(r) = \frac{1}{2c(r)} \begin{pmatrix} -\frac{c^2(r)}{\rho} + \frac{1}{\rho} (\varphi p'(\rho_1) + (1 - \varphi) p'(\rho_2) + \varphi \rho_1 p''(\rho_1) + (1 - \varphi) \rho_2 p''(\rho_2)) \\ \frac{1}{\rho} (\rho_1 p'(\rho_1) - \rho_2 p'(\rho_2) - \rho_1^2 p''(\rho_1) + \rho_2^2 p''(\rho_2)) \\ \rho_1 p''(\rho_1) - \rho_2 p''(\rho_2) \end{pmatrix} \quad (11.42)$$

où les quantités ρ_1 et ρ_2 sont définies par les relations (11.13)-(11.14).

Démonstration. La première relation (11.41) s'obtient en s'appuyant sur la définition de la vitesse du son c donnée par l'équation (11.36) et en utilisant les relations (11.13)-(11.14). En dérivant finalement la relation (11.41) par rapport à ρ , α et φ on trouve l'expression (11.42). \square

Dans la proposition suivante, on étudie la nature des ondes associées aux valeurs propres $\lambda_1(W) = u - c$ et $\lambda_4(W) = u + c$.

Proposition 72. *Les champs caractéristiques associés aux vitesses des ondes $\lambda_1(W) = u - c$ et $\lambda_4(W) = u + c$ sont vraiment non linéaires. Autrement dit, on a $\nabla_W \lambda_1(W) \cdot r_1(W) \neq 0$ et $\nabla_W \lambda_4(W) \cdot r_4(W) \neq 0$ pour tout vecteur admissible W vérifiant l'hypothèse (11.38).*

Démonstration. Considérons l'onde associée à la valeur propre $\lambda_1(W)$. On a

$$\begin{aligned} \nabla_W \lambda_1(W) \cdot r_1(W) &= \begin{pmatrix} \partial_\rho c(r) & \partial_\alpha c(r) & \partial_\varphi c(r) & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\frac{\rho}{c} \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{\rho}{c(r)} \partial_\rho c(r) + 1 \\ &= -\frac{1}{c(r)} (\varphi \rho_1 p''(\rho_1) + (1 - \varphi) \rho_2 p''(\rho_2)) + 1, \end{aligned} \quad (11.43)$$

où les densités ρ_i , $i = 1, 2$ sont données par les expressions (11.13)-(11.14). Ainsi, sous l'hypothèse (11.38), la pression de van der Waals p donnée par les relations (11.2) est une fonction strictement concave. Par suite, $\nabla_W \lambda_1(W) \cdot r_1(W) \neq 0$. De la même manière, on démontre que $\nabla_W \lambda_4(W) \cdot r_4(W) \neq 0$. \square

Maintenant, on détermine la nature des ondes associées aux valeurs propres $\lambda_2(W) = \lambda_3(W) = u$.

Proposition 73. *Les champs caractéristiques associés aux ondes de vitesses $\lambda_2(W)$ et $\lambda_3(W)$ sont linéairement dégénérés. Autrement dit, on a $\nabla_W \lambda_2(W) \cdot r_2(W) = 0$ et $\nabla_W \lambda_3(W) \cdot r_3(W) = 0$ pour tout vecteur admissible W vérifiant l'hypothèse (11.38).*

Démonstration. Pour $\lambda_2(W) = \lambda_3(W) = u$, on a

$$\nabla_W \lambda_i(W) \cdot r_i(W) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot r_i(W), \quad (11.44)$$

pour $i = 1, 2$. Ainsi, vu l'expression des vecteurs propres $r_i(W)$, $i = 1, 2$ données par les relations (11.40), on obtient $\nabla_W \lambda_i(W) \cdot r_i(W) = 0$. \square

Dans la proposition suivante, on donne des invariants de Riemann du système (11.30).

Proposition 74. *Les fonctions*

$$I_i(W) = \{u, \mathbf{p}\}, \quad (11.45)$$

avec $\mathbf{p}(r) = \alpha p(\rho_1(r)) + (1 - \alpha)p(\rho_2(r))$ où les ρ_i , $i = 1, 2$ sont définies par les expressions (11.13)-(11.14), sont des invariants de Riemann associés aux ondes de vitesses $\lambda_2(W) = \lambda_3(W) = u$.

La fraction massique φ et la fraction volumique α sont des invariants de Riemann associés aux ondes de vitesses $\lambda_1(W) = u - c$ et $\lambda_4(W) = u + c$,

$$I_i(W) = \{\varphi, \alpha\}, \quad (11.46)$$

pour $i = 1, 4$.

Démonstration. Pour que $I_i(W)$, $i = 1, \dots, 4$, donnés par les relations (11.45)-(11.46), soient des invariants de Riemann associés à la valeur propre $\lambda_i(W)$, $i = 1, 4$, il faut que

$$\nabla_W I_i(W) \cdot r_i(W) = 0, \quad (11.47)$$

pour $i = 1, \dots, 4$. Comme le champ associé à la vitesse u est linéairement dégénéré, on obtient

$$\nabla_W u \cdot r_i(W) = 0, \quad (11.48)$$

pour $i = 2, 3$. De plus, on vérifie par les calculs que

$$\nabla_W \mathbf{p}(W) \cdot r_i(W) = 0, \quad (11.49)$$

pour $i = 2, 3$ en utilisant les expressions de $r_i(W)$, $i = 2, 3$ (11.40) et les termes $A_i(W)$, $i = 1, 2, 3$ donnés par les relations (11.33). Finalement, les vecteurs gradients des fractions massique et volumique s'expriment par

$$\nabla_W \varphi = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \nabla_W \alpha = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (11.50)$$

Ainsi, d'après l'expression (11.40) des vecteurs propres $r_i(W)$ pour $i = 1, 4$, on obtient le résultat souhaité. \square

11.1.4 Approximation numérique

Dans cette partie, on illustre numériquement quelques comportements typiques du modèle (11.28) en reprenant les cas tests proposés dans [JM16]. Pour atteindre ce but, on utilise un schéma de type volume fini qu'on couple avec la méthode de splitting pour traiter les termes sources. On note que tous les cas illustrés sont caractérisés par une vitesse du son réelle.

Dans un premier temps on rappelle quelques notions des approximations mathématiques qui seront utilisées dans la suite. Ces notions sont extraites de [LeV92], [QSS10] et [GR96].

Principe de base des volumes finis. Soit le problème de Cauchy

$$\begin{cases} \partial_t u + \partial_x f(u) = 0, \\ u(x, t = 0) = u_0(x). \end{cases} \quad (11.51)$$

On introduit la discrétisation du temps et de l'espace. On pose $\Delta x_i = x_{i+\frac{1}{2}} - x_{i-\frac{1}{2}}$ comme pas d'espace où $(x_{i+\frac{1}{2}})_{i \in \mathbb{Z}}$ désigne une suite de points ordonnés. On discrétise alors l'espace par les cellules $(x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}})$ pour $i \in \mathbb{Z}$. Ensuite, on discrétise le temps t avec le pas de temps $\Delta t = t^{n+1} - t^n$.

Dans le but de présenter le schéma volume fini, on a besoin d'abord de définir l'approximation u_i^0 de la donnée initiale u_0 :

$$u_i^0 = \frac{1}{\Delta x_i} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} u_0(x) dx, \quad \forall i \in \mathbb{Z}.$$

A présent, on suppose connue une approximation constante par morceaux de la solution u du système (11.51) à l'instant t^n sur chaque cellule $(x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}})$. On définit alors cette approximation par

$$u_i^n = \frac{1}{\Delta x_i} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} u(t^n, x) dx.$$

On note que u_i^n est constante par maille. Connaissant u_i^n , cherchons maintenant u_i^{n+1} . Pour se faire, on intègre l'EDP du système (11.51) sur l'intervalle de temps $(t^n, t^{n+1}] \times (x_{i+\frac{1}{2}}, x_{i-\frac{1}{2}}]$. On obtient :

$$\int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \int_{t^n}^{t^{n+1}} \partial_t u + \partial_x f(u) dx dt = 0.$$

Par une application de Green, on en déduit :

$$\int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} u(t^{n+1}, x) dx - \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} u(t^n, x) dx + \int_{t^n}^{t^{n+1}} f(u(t, x_{i+\frac{1}{2}})) dt - \int_{t^n}^{t^{n+1}} f(u(t, x_{i-\frac{1}{2}})) dt = 0.$$

On définit alors :

$$u_i^{n+1} = \frac{1}{\Delta x_i} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} u(t^{n+1}, x) dx.$$

En utilisant l'approximation (u_i^n) on obtient :

$$\Delta x_i (u_i^{n+1} - u_i^n) + \Delta t (f_{i+\frac{1}{2}}^n - f_{i-\frac{1}{2}}^n) = 0,$$

avec $\Delta t f_{i+\frac{1}{2}}^n$ est une approximation de $\int_{t^n}^{t^{n+1}} f(u(t, x_{i+\frac{1}{2}})) dt$. Le terme $f_{i+\frac{1}{2}}^n$ est dit flux numérique du schéma volume fini qui est défini par :

$$u_i^{n+1} = u_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} (f_{i+\frac{1}{2}}^n - f_{i-\frac{1}{2}}^n). \quad (11.52)$$

11.1.5 Approximation par splitting et traitement de la relaxation

Afin de traiter les termes sources du modèle (11.28), on utilise une approche dite de splitting. On commence par écrire le problème de Cauchy associé au modèle en étude (11.28) sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x F(w) = S(w), \\ w(t = 0, x) = w_0(x), \forall x \in \mathbb{R}, \end{cases} \quad (11.53)$$

avec

$$w = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho\alpha \\ \rho\varphi \\ \rho u \end{pmatrix}, F(w) = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho\alpha u \\ \rho\varphi u \\ \rho u^2 + \alpha p \left(\frac{\varphi\rho}{\alpha} \right) + (1-\alpha)p \left(\frac{(1-\varphi)\rho}{1-\alpha} \right) \end{pmatrix}, S(w) = \frac{1}{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 \\ \rho Q_\alpha \\ \rho Q_\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11.54)$$

avec Q_α et Q_φ les termes sources donnés par les relations (11.15) et ε le paramètre de relaxation.

Technique de splitting. Soit w^n l'approximation volume fini à l'instant $t^n = n\Delta t, n \in \mathbb{N}$. On veut approcher la solution w^{n+1} du problème de Cauchy

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x F(w) = S(w), t \in (t^n, t^{n+1}), x \in \mathbb{R} \\ w(t^n, x) = w^n(x), \forall x \in \mathbb{R}. \end{cases} \quad (11.55)$$

La technique de splitting repose sur deux étapes. On suppose qu'on connaît $(w_i^n)_{i \in \mathbb{Z}}$ à l'instant $t^n, \forall i \in \mathbb{Z}$. On veut faire évoluer la solution approchée de l'instant t^n à l'instant t^{n+1} . On traite d'abord la partie convective sur l'intervalle $(t^n, t^{n+1,-})$ puis on traite la relaxation sur l'intervalle $(t^{n+1,-}, t^{n+1})$.

- 1ère étape : on traite la partie convective qui consiste à résoudre le problème de Cauchy

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x F(w) = 0, t \in (t^n, t^{n+1,-}), x \in \mathbb{R} \\ w(t^n, x_i) = w_i^n(x), \forall x \in \mathbb{R}, \end{cases} \quad (11.56)$$

ce qui nous donne la solution $w^{n+1,-}$.

- 2ème étape : Approximation de la relaxation de $t^{n+1,-}$ à t^{n+1} . Connaissant $w^{n+1,-}$, on résout le système maintenant

$$\begin{cases} \partial_t w = R(w), t \in (t^{n+1,-}, t^{n+1}), x \in \mathbb{R}, \\ w(t^{n+1,-}) = w_i^{n+1,-}(x), \forall x \in \mathbb{R} \end{cases} \quad (11.57)$$

ce qui donne finalement w^{n+1} .

Schéma numérique pour la partie convective. On décrit dans cette partie le schéma numérique utilisé pour traiter la partie convective. On reprend d'abord la forme générale du schéma volume fini

$$\Delta x (w_i^{n+1} - w_i^n) + \Delta t (F_{i+\frac{1}{2}}^n - F_{i-\frac{1}{2}}^n) = 0, \quad (11.58)$$

avec $F_{i+\frac{1}{2}}^n$. Pour définir $F_{i+\frac{1}{2}}^n$, on va utiliser le schéma HLLC [Tor13] pour tous les cas tests réalisés dans ce chapitre. Ce schéma est une version modifiée du schéma HLL [HLL83] donné par

$$F_{i+\frac{1}{2}}^{n;HLL} = \begin{cases} F(w_i^n), & \text{si } 0 \leq s_L, \\ \frac{s_R F(w_i^n) - s_L F(w_{i+1}^n) + s_L s_R (w_{i+1}^n - w_i^n)}{s_R - s_L}, & \text{si } s_L \leq 0 \leq s_R, \\ F(w_{i+1}^n), & \text{si } 0 \geq s_R, \end{cases} \quad (11.59)$$

avec $s_L = \min(u_i^n - c_i^n, u_{i+1}^n - c_{i+1}^n)$ et $s_R = \max(u_i^n + c_i^n, u_{i+1}^n + c_{i+1}^n)$ où c est la vitesse du son (11.36) et u la vitesse du fluide.

Le schéma HLLC [FNBM08] consiste à conserver le flux HLL pour la première et la 4ème variable alors qu'il est défini comme suit pour la deuxième et troisième variable :

$$F_{i+\frac{1}{2};(2,3)}^{n;HLLC} = \begin{cases} F_{i+\frac{1}{2}}^{n;HLL} \times \frac{w_{i+1}^{n;(2,3)}}{w_{i+1}^{n;1}}, & \text{si } s^* < 0 \\ F_{i+\frac{1}{2}}^{n;HLL} \times \frac{w_{i;2,3}^n}{w_{i;1}^n}, & \text{si } s^* \geq 0 \end{cases} \quad (11.60)$$

avec

$$s^* = \frac{s_L \rho_R (u_R - s_R) - s_R \rho_L (u_L - s_L)}{\rho_R (u_R - s_R) - \rho_L (u_L - s_L)}. \quad (11.61)$$

On note finalement que le pas de temps satisfait la condition CFL

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} |\lambda_{\max}| \leq 1, \quad (11.62)$$

avec $|\lambda_{\max}|$ la vitesse d'onde maximale calculée sur chaque cellule du maillage.

Traitement des termes sources. Une fois adapté le schéma HLLC pour la partie convective, on obtient la solution admissible $w^{n+1,-} = (\rho^{n+1,-}, \alpha^{n+1,-}, \varphi^{n+1,-}, (\rho u)^{n+1,-})^t$ qui est maintenant la condition initiale pour cette étape. Il suffit de résoudre le système

$$\begin{cases} \dot{\rho} = 0, \\ \dot{\alpha} = \frac{1}{\varepsilon} Q_\alpha, \\ \dot{\varphi} = \frac{1}{\varepsilon} Q_\varphi, \\ \dot{\rho} u = 0. \end{cases} \quad (11.63)$$

Pour cela, on utilise une méthode d'Euler explicite pour intégrer le terme source.

11.1.6 Résultats numériques

On présente dans cette partie quelques cas tests qui illustrent numériquement comment le modèle (11.28) décrit la transition entre les deux phases liquide et vapeur et comment il est capable de détecter les états métastables. On travaille avec la pression isotherme de van der Waals (11.2) à la température $\theta = 0.85$. Les valeurs des extrema locaux ρ_- et ρ_+ et les états de Maxwell ρ_1^* et ρ_2^* sont listées comme suit :

$$\begin{aligned} \rho_1^* &= 0.3197299645189, \\ \rho_2^* &= 1.8071403273364, \\ \rho_- &= 0.5810799, \\ \rho_+ &= 1.4888047. \end{aligned} \quad (11.64)$$

On prend les cas tests avec des conditions initiales constantes de la forme

$$w(t=0, x) = w_0(x) = \begin{cases} w_L, & \text{si } x \leq 0 \\ w_R, & \text{si } x > 0, \end{cases} \quad (11.65)$$

avec w_L et w_R respectivement l'état gauche et droit du problème de Riemann. Pour tous les cas tests réalisés, on prend le domaine borné $[0, 1]$, avec un maillage uniforme formé de 10000 cellules et on adapte les conditions de Neumann sur les bords $x = 0$ et $x = 1$.

On réalise 4 tests différents décrits comme ci-dessous

1. **Problème de Riemann avec transition de phase.** On prend un état gauche w_L dans la phase gazeuse pure ($\rho_L < \rho_1^*$) et un état droit w_R dans la phase liquide pure ($\rho_R > \rho_2^*$). Pour ce cas test, on prend les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} \rho_L &= 0.3, \alpha_L = 0.4, \varphi_L = 0.4, u_L = 0, \\ \rho_R &= 1.9, \alpha_R = 0.6, \varphi_R = 0.6, u_R = 0. \end{aligned} \quad (11.66)$$

On prend un temps final $T = 0.1s$, et deux valeurs pour le paramètre de relaxation : $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-6}$. On observe d'après la figure 11.2, l'apparition de la zone du mélange au niveau de l'interface à $x = 0.5$, surtout au niveau de l'allure de la pression, la vitesse du son c et la vitesse u . Pour les deux valeurs de ε , on n'observe pas un changement de comportement pour la masse volumique ρ , les fractions massique φ et volumique α , la pression du mélange \tilde{p} , la vitesse du son c et la vitesse du fluide u .

2. **Cavitation avec double détente.** Ce test consiste à prendre un état métastable liquide ($\rho_+ < \rho < \rho_2^*$) soumis à deux ondes de détente allant en sens opposé. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 1.806140327, \alpha_L = 0.000672309, \varphi_L = 0.000119015, u_L = -0.3, \\ \rho_R &= 1.806140327, \alpha_R = 0.000672309, \varphi_R = 0.000119015, u_R = 0.3.\end{aligned}\quad (11.67)$$

Deux valeurs du paramètre de relaxation $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-2}$ et le temps final $T = 0.1s$. On observe d'après la figure 11.3, l'apparition d'une bulle de vapeur au niveau de l'interface à $x = 0.5$, surtout au niveau de l'allure de la pression, les fractions massique φ et volumique α . La masse volumique ρ atteint la valeur de ρ_1^* à l'intérieur de la bulle de vapeur. On remarque une différence entre le profil de toutes les variables tracées pour les deux valeurs de ε . En particulier on observe un changement remarquable pour le profil des fractions massique φ et volumique α au niveau de l'interface $x = 0.5$.

3. **Perturbation avec un double choc.** Ce test consiste à prendre un état pur gazeux ($\rho < \rho_1^*$) soumis à deux ondes de choc se déplaçant en sens opposé. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 0.3, \alpha_L = 0.4, \varphi_L = 0.4, u_L = 0.3, \\ \rho_R &= 0.3, \alpha_R = 0.4, \varphi_R = 0.4, u_R = -0.3.\end{aligned}\quad (11.68)$$

On prend deux valeurs du paramètre de relaxation $\varepsilon = 10^{-4}$, $\varepsilon = 10^{-6}$ et le temps final $T = 0.4s$. On observe d'après la figure 11.4, l'apparition d'un pic au niveau de l'interface à $x = 0.5$, sur le profil des fractions massique φ et volumique α . On remarque que la masse volumique ρ au niveau de ce pic atteint une valeur de vapeur métastable. Les profils des solutions sont similaires pour les deux valeurs de ε .

4. **Perturbation acoustique d'un état métastable.** Ce test consiste à prendre un état vapeur métastable ($\rho_1^* < \rho < \rho_-$) et à perturber sa vitesse. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 0.42, \alpha_L = 0.57, \varphi_L = 0.571, u_L = 0.4, \\ \rho_R &= 0.42, \alpha_R = 0.57, \varphi_R = 0.571, u_R = 0.\end{aligned}\quad (11.69)$$

On impose avec ce test une compression avec une vitesse 0.4. On prend deux valeurs du paramètre de relaxation $\varepsilon = 10^{-6}$ et $\varepsilon = 10^{-4}$. On observe la solution pour le temps final $T = 0.1s$, $T = 0.2s$ et $T = 0.4s$ ce qui correspond respectivement aux figures 11.5, 11.6 et 11.7. On observe, d'après les trois figures 11.5, 11.6 et 11.7, l'apparition d'une bulle de liquide au niveau de l'interface à $x = 0.5$ dans les profils de la pression, la vitesse du son c , les fractions massique φ et volumique α . On remarque que la masse volumique totale au niveau de cette goutte de liquide atteint la valeur de ρ_2^* . On constate une petite variation au niveau de l'interface pour les deux valeurs de ε sur le profil de masse volumique ρ , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} , la vitesse du fluide u , et le deux fractions massique φ et volumique α . On observe finalement la variation du profil de la solution au niveau de la goutte de liquide qui s'étend en fonction du temps, voir les figures 11.5, 11.6 et 11.7.

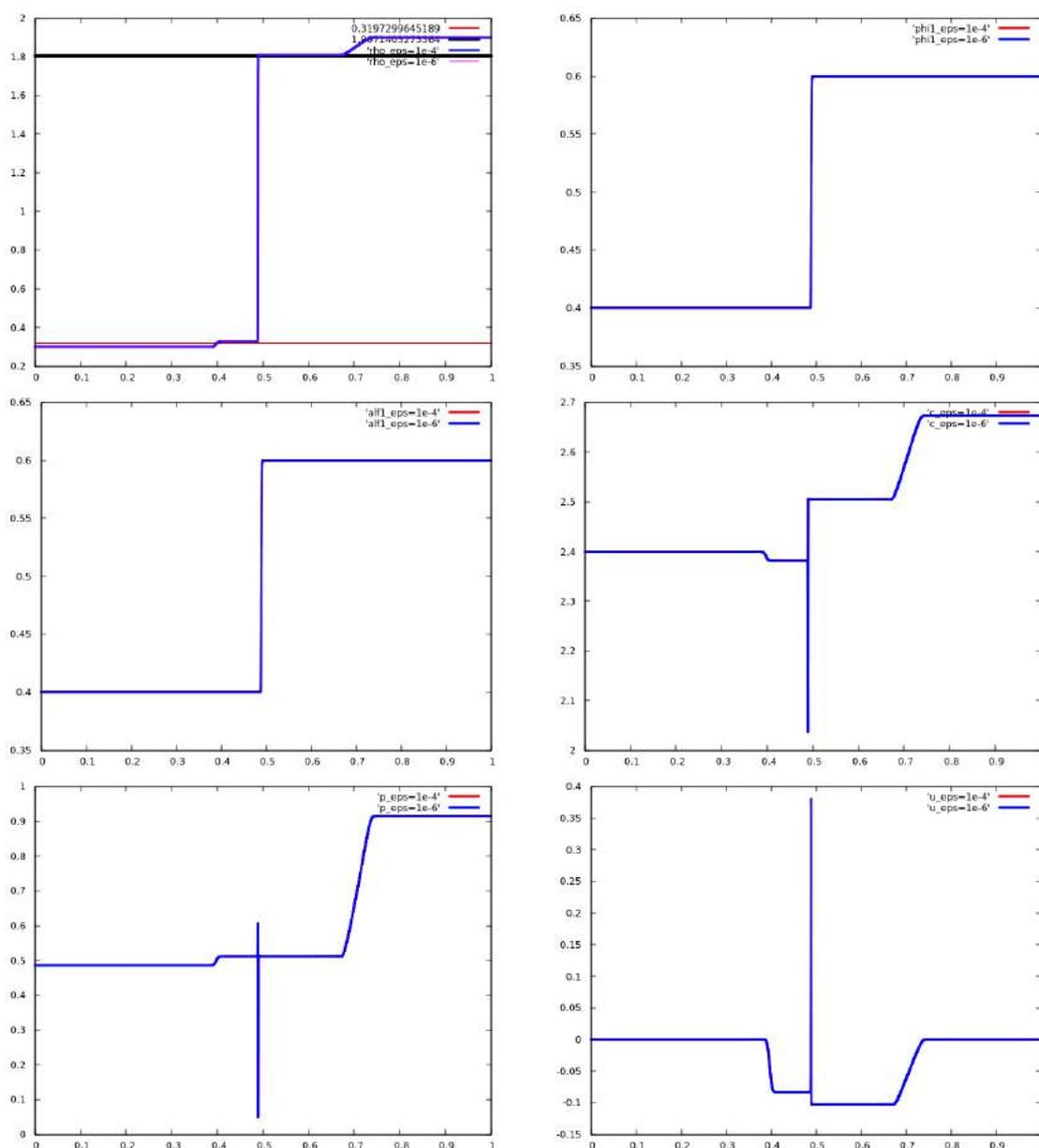


FIGURE 11.2 – Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour le problème de Riemann avec changement de phases. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite, on représente la masse volumique ρ , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ et deux valeurs de $\epsilon = 10^{-4}$ et $\epsilon = 10^{-6}$.

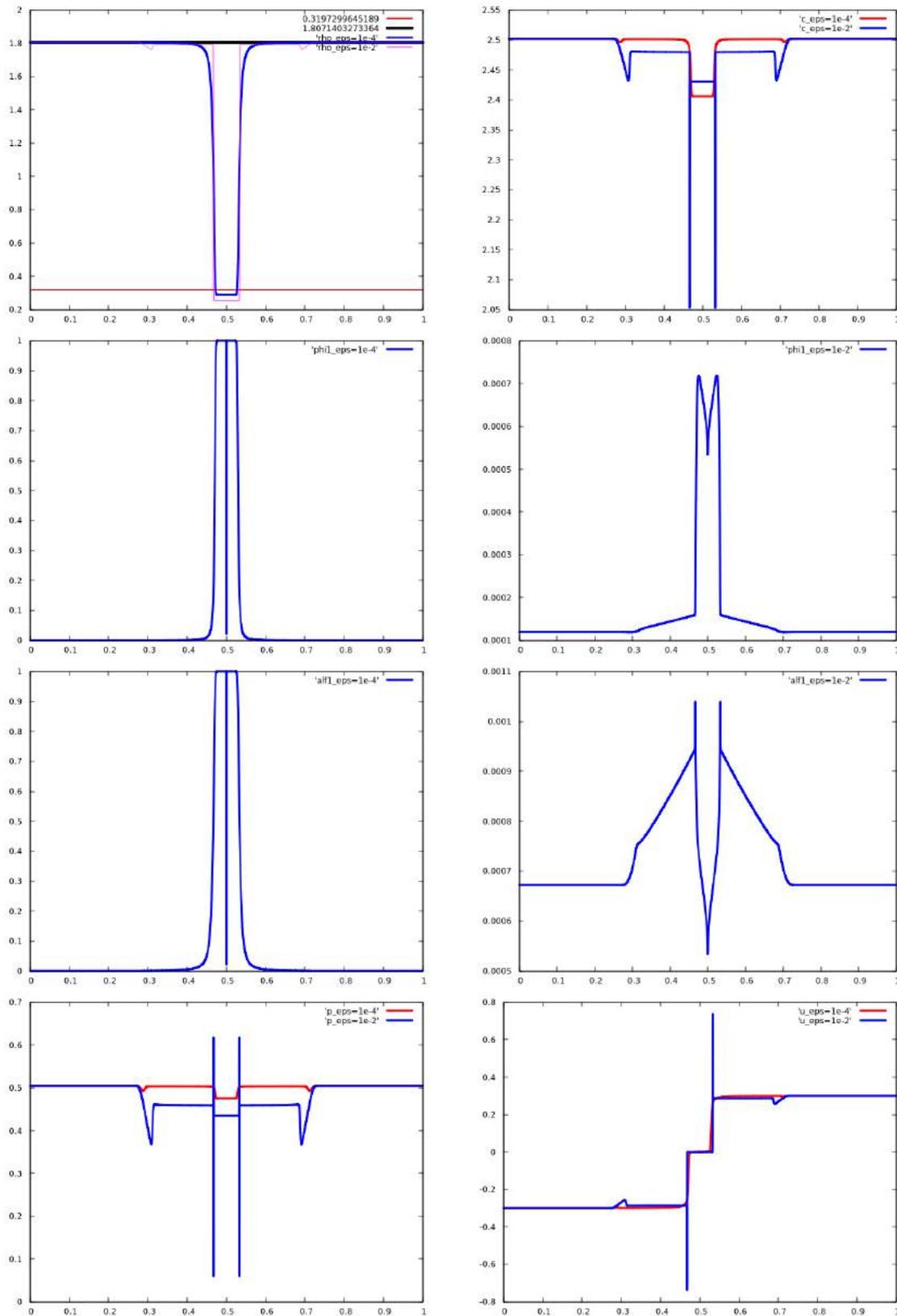


FIGURE 11.3 – Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour une cavitation avec deux détentes. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\epsilon = 10^{-4}$, la fraction massique φ pour $\epsilon = 10^{-2}$, la fraction volumique α pour $\epsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\epsilon = 10^{-2}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1\text{s}$ et pour $\epsilon = 10^{-4}$ et $\epsilon = 10^{-2}$.

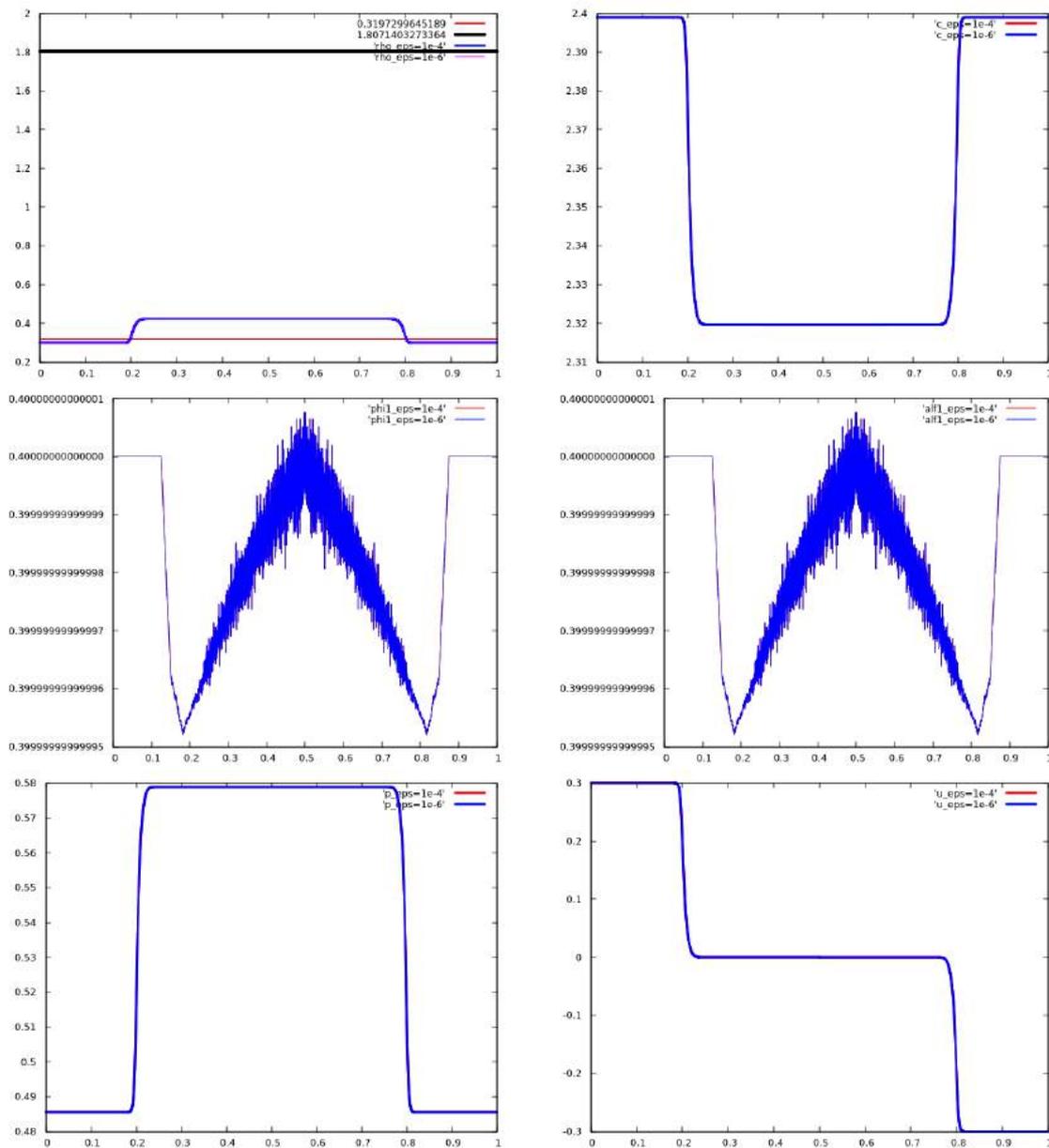


FIGURE 11.4 – Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour une perturbation avec deux chocs. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ et pour $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-6}$. On observe que les fractions volumiques et massiques sont constantes (à la précision machine) et égales à 0.4.

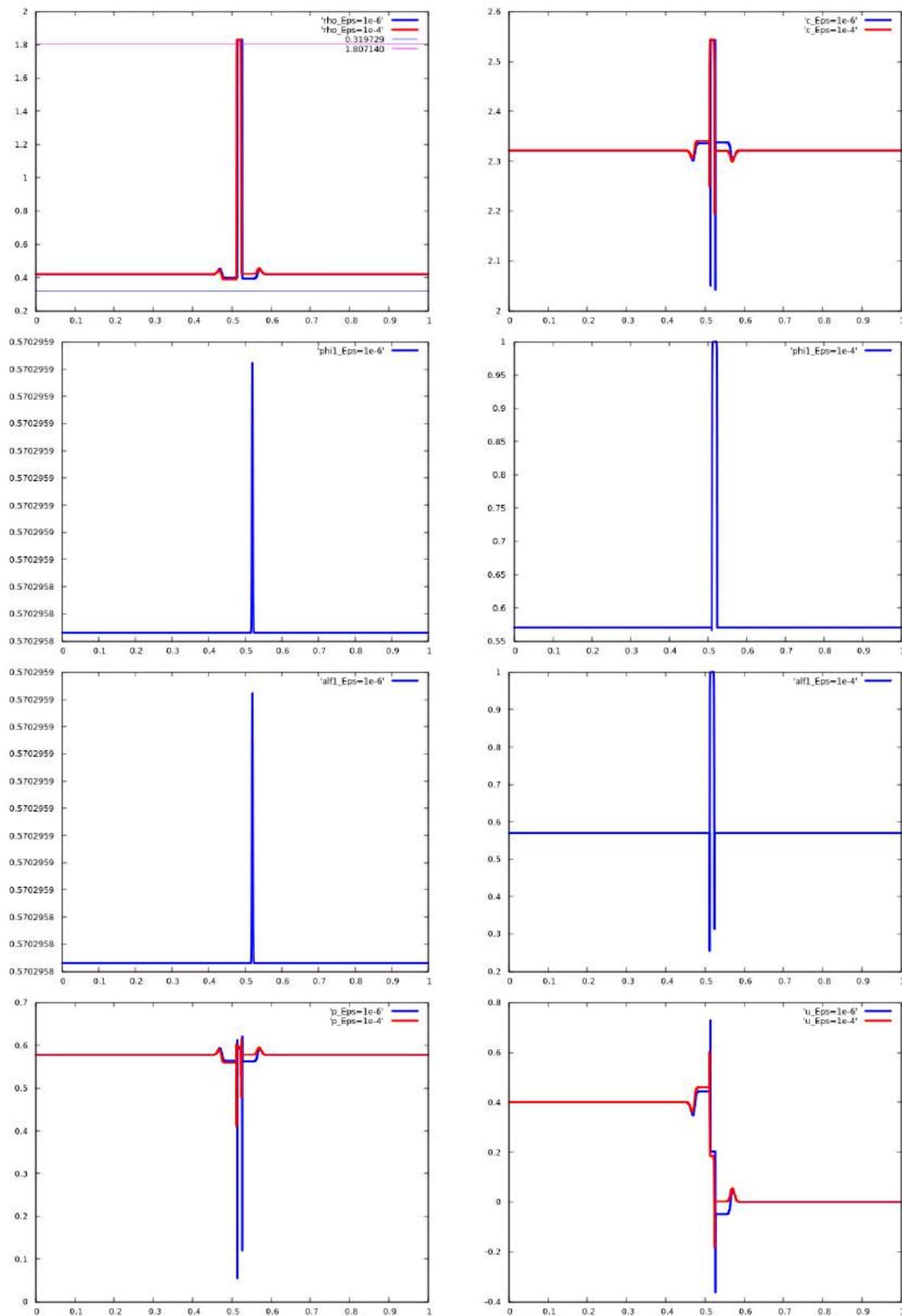


FIGURE 11.5 – Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1\text{s}$ et $\varepsilon = 10^{-4}, 10^{-6}$.

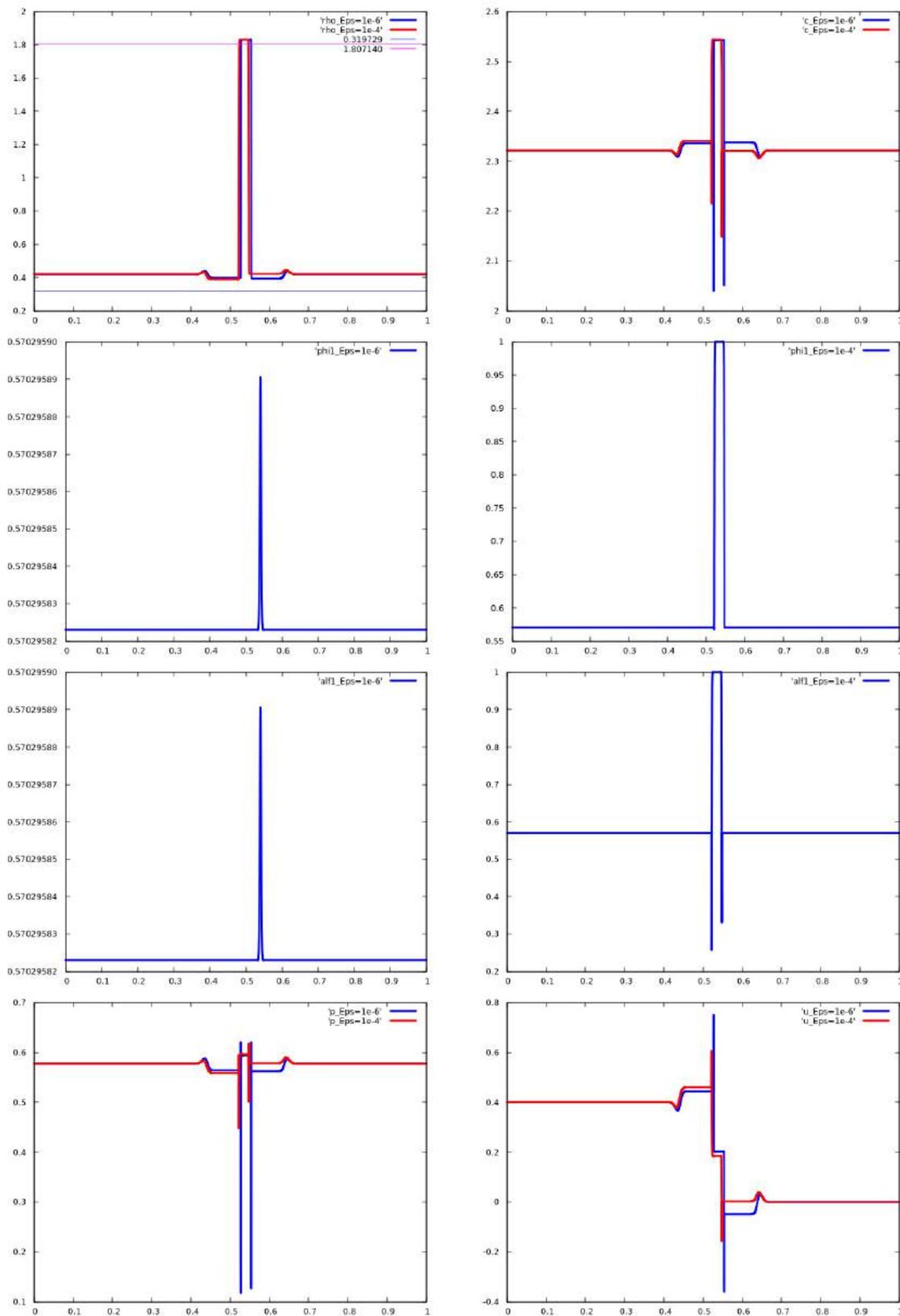


FIGURE 11.6 – Système isotherme en $r = (\rho, \alpha, \varphi, u)^t$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.2s$ et $\varepsilon = 10^{-4}, 10^{-6}$.

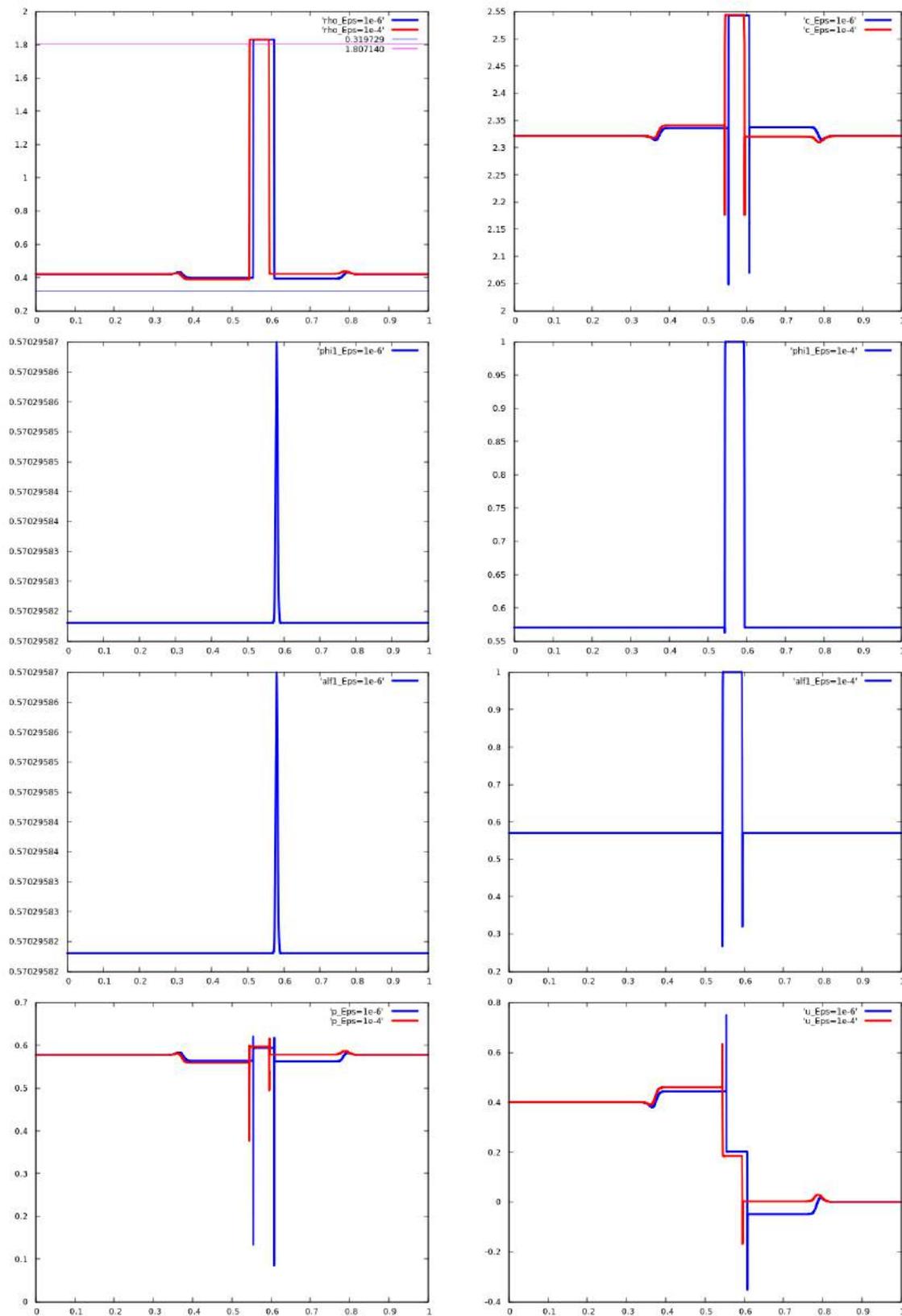


FIGURE 11.7 – Système isotherme en $r = (\rho, \alpha, \varphi, u)^t$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ et $\varepsilon = 10^{-4}, 10^{-6}$.

On a vu d'après les illustrations numériques 11.2, 11.3, 11.4, 11.5, 11.6 et 11.7, comment le profil de la solution subit des petites modifications au niveau de l'interface à chaque modification de la valeur du paramètre de relaxation ε . Plus précisément, on a remarqué que plus la valeur de ε devient petite, plus la solution approchée a tendance à mieux illustrer le phénomène mis en étude. En particulier, on a observé d'après les figures 11.5 et 11.6-11.7 comment la goutte d'eau s'étend plus au niveau de l'interface quand la valeur de ε diminue. Pour cette raison, on souhaite adapter la relaxation instantanée qui s'effectue en considérant que $\varepsilon = 0$. Ainsi les valeurs de $(\alpha, \varphi)^t$ sont données par les équilibres asymptotiques du système dynamique (11.15). Néanmoins, cette méthode exige la connaissance des équilibres du système dynamique (11.15). Ceci est compliqué pour les états de phases pures puisque l'équilibre est la droite $\alpha = \varphi$ dans le plan (φ, α) . Afin de pouvoir utiliser cette technique et la comparer avec les résultats obtenus avec la relaxation classique, on propose de coupler le système d'Euler avec le terme source (11.12).

11.2 Modèle homogène isotherme en $(\alpha, \Delta\rho)$

Dans ce qui suit, on présente le même travail effectué dans la section précédente mais avec le choix de variables $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec $\Delta\rho := \rho_2 - \rho_1$ définie comme étant l'écart de masses volumiques entre les deux phases. On traite d'abord la relaxation non instantanée et on illustre numériquement la solution du système relaxé avec des cas tests équivalents à la partie précédente pour des valeurs différentes du paramètre de relaxation ε . Ensuite, on explique comment adapter la technique de la relaxation instantanée et on présente finalement les résultats numériques obtenus.

D'une manière similaire à la partie précédente, on considère le système des équations aux dérivées partielles suivant :

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\Delta\rho) + \partial_x(\Delta\rho u) = \frac{1}{\varepsilon} \tilde{Q}_{\Delta\rho}, \\ \partial_t(\alpha\rho) + \partial_x(\alpha\rho u) = \frac{1}{\varepsilon} \rho \tilde{Q}_{\alpha}, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \alpha p(\rho_1(\rho, \alpha, \Delta\rho) + (1 - \alpha)p(\rho_2(\rho, \alpha, \Delta\rho))) = 0. \end{cases} \quad (11.70)$$

avec p la pression isotherme de van der Waals et \tilde{Q}_{α} et $\tilde{Q}_{\Delta\rho}$ sont les termes sources donnés par le système dynamique (11.12), ρ_i pour $i = 1, 2$ sont les fonctions définies (11.10)-(11.11) et ε le paramètre de relaxation.

11.2.1 Propriétés du modèle homogène

On étudie maintenant l'hyperbolicité du système (11.71), dans le cas où les termes sources sont nuls. Le système (11.71) devient alors

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0 \\ \partial_t(\Delta\rho) + \partial_x((\Delta\rho)u) = 0 \\ \partial_t(\rho\alpha) + \partial_x(\rho\alpha u) = 0 \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \alpha p(\rho_1) + (1 - \alpha)p(\rho_2)) = 0. \end{cases} \quad (11.71)$$

avec ρ_1 et ρ_2 sont exprimées par (11.10)-(11.11).

On vérifie d'abord que le système (11.71) s'écrit sous la forme quasi-linéaire suivante

$$\partial_t W + A(W)\partial_x W = 0,$$

où W le vecteur des variables primitives $W = (\rho, \Delta\rho, \alpha, u)^t$ et

$$A(W) = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 & \rho \\ 0 & u & 0 & \Delta\rho \\ 0 & 0 & u & 0 \\ A_1(W) & A_2(W) & A_3(W) & u \end{pmatrix} \quad (11.72)$$

avec

$$\begin{aligned} A_1(W) &= \frac{\alpha p'(\rho_1) + (1 - \alpha)p'(\rho_2)}{\rho}, \\ A_2(W) &= \frac{\alpha(1 - \alpha)}{\rho}(p'(\rho_2) - p'(\rho_1)) \\ A_3(W) &= \frac{1}{\rho}(p(\rho_1) - p(\rho_2) + (\alpha\Delta\rho)p'(\rho_1) + (1 - \alpha)(\Delta\rho)p'(\rho_2)). \end{aligned} \quad (11.73)$$

Proposition 75. *Le système (11.71) est hyperbolique si et seulement si*

$$\rho A_1(W) + \Delta\rho A_2(W) \geq 0. \quad (11.74)$$

La vitesse du son c est alors définie par :

$$c = \sqrt{\frac{1}{\rho}(\alpha\rho_1 p'(\rho_1) + (1 - \alpha)\rho_2 p'(\rho_2))}, \quad (11.75)$$

avec ρ_1, ρ_2 données par les expressions (11.10)-(11.11).

Démonstration. Le système (11.71) est dit hyperbolique si et seulement si la matrice $A(W)$ donnée par l'expression (11.72) est diagonalisable dans \mathbb{R} . Pour cela, on détermine en premier temps les valeurs propres de la matrice $A(W)$ qui sont solutions de l'équation caractéristique :

$$(u - \lambda)^2 ((u - \lambda)^2 - \rho A_1(W) - \Delta\rho A_2(W)) = 0.$$

Ainsi si $\Delta\rho A_1(W) \geq 0$, les valeurs propres de $A(W)$ sont réelles et prennent explicitement les expressions suivantes :

$$\lambda_1 = u - c, \quad \lambda_2 = u, \quad \lambda_3 = u, \quad \lambda_4 = u + c,$$

avec

$$c = \sqrt{\rho A_1(W) + \Delta\rho A_2(W)}.$$

De plus, sous l'hypothèse (11.74), on vérifie qu'un choix possible pour les vecteurs propres à droite associés aux vecteurs propres $\lambda_i(W)$ avec $i = 1, \dots, 4$ est le suivant

$$r_1(W) = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{c^2 - \rho A_1(W)}{\rho A_2(W)} \\ 0 \\ \frac{-c}{\rho} \end{pmatrix}, \quad r_2(W) = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{-A_3(W)}{A_2(W)} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad r_3(W) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{-A_2(W)}{A_3(W)} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad r_4(W) = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{c^2 - \rho A_1(W)}{\rho A_2(W)} \\ 0 \\ \frac{c}{\rho} \end{pmatrix}. \quad (11.76)$$

□

Remarque 26. L'expression de la vitesse du son (11.75) correspond à la réécriture de la vitesse du son (11.36) avec le nouveau vecteur de variables $(\rho, \Delta\rho, \alpha)^t$. Elle reste inchangée tous les changements de variables d'après [GR96].

Proposition 76. *Les champs caractéristiques associés aux vitesses des ondes $\lambda_1(W) = u - c$ et $\lambda_4(W) = u + c$ sont vraiment non linéaires et les champs caractéristiques associés aux vitesses des ondes $\lambda_2(W) = \lambda_3(w) = u$ sont linéairement dégénérés. Autrement dit, on a $\nabla_W \lambda_1(W) \cdot r_1(W) \neq 0$, $\nabla_W \lambda_4(W) \cdot r_4(W) \neq 0$, $\nabla_W \lambda_2(W) \cdot r_2(W) = 0$ et $\nabla_W \lambda_3(W) \cdot r_3(W) = 0$ pour tout vecteur admissible W vérifiant l'hypothèse (11.74).*

Démonstration. La preuve se fait d'une manière similaire à celles des propositions 72 et 72. □

11.2.2 Approximation numérique avec relaxation non instantanée

Afin d'appliquer la technique de Splitting décrite dans la partie associée au système (11.28), on écrit d'abord le problème de Cauchy associé au modèle en étude (11.70) sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x F(w) = S(w), \\ w(t = 0, x) = w_0(x), \forall x \in \mathbb{R}, \end{cases} \quad (11.77)$$

avec

$$w = \begin{pmatrix} \rho \\ \Delta\rho \\ \alpha\rho \\ \rho u \end{pmatrix}, F(w) = \begin{pmatrix} \rho u \\ \Delta\rho u \\ \rho\alpha u \\ \rho u^2 + \alpha p \left(\frac{\varphi\rho}{\alpha} \right) + (1-\alpha)p \left(\frac{(1-\varphi)\rho}{1-\alpha} \right) \end{pmatrix}, S(w) = \frac{1}{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 \\ \tilde{Q}_{\Delta\rho} \\ \rho\tilde{Q}_\alpha \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11.78)$$

avec \tilde{Q}_α et $\tilde{Q}_{\Delta\rho}$ sont les termes sources donnés par les relations (11.12) et ε est le paramètre de relaxation. **Technique de Splitting** Soit w^n l'approximation volume fini à l'instant $t^n = n\Delta t, n \in \mathbb{N}$. On approche la solution w^{n+1} du problème de Cauchy

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x F(w) = S(w), t \in (t^n, t^{n+1}), x \in \mathbb{R} \\ w(t^n, x) = w^n(x), \forall x \in \mathbb{R}, \end{cases} \quad (11.79)$$

en utilisant la technique de Splitting vue dans la partie 11.1.5 qui consiste à traiter d'abord la partie convective, ensuite celle associée aux termes sources qui sont intégrés par une méthode d'Euler explicite. On considère aussi pour tous les cas tests le schéma HLLC exprimé dans la relation (11.60), et on suppose de plus que le pas de temps est soumis à la condition CFL (11.62).

11.2.3 Résultats numériques avec relaxation non instantanée

On présente dans cette partie quelques cas tests équivalents à ceux traités dans la partie approximation numérique pour le système en fraction (11.28). Ces résultats illustrent numériquement comment le modèle (11.28) décrit la transition de phases et les états métastables. La pression du mélange est la somme de la pression avec la pression isotherme de van der Waals (11.2) à la température $\theta = 0.85$ pondérée par la fraction volumique de la phase i . Les valeurs des extrema locaux ρ_- et ρ_+ et les états de Maxwell ρ_1^* et ρ_2^* sont données par les expressions (11.64). On prend toujours les cas tests avec des conditions initiales constantes de la forme

$$w(t = 0, x) = w_0(x) = \begin{cases} w_L, & \text{si } x \leq 0 \\ w_R, & \text{si } x > 0. \end{cases} \quad (11.80)$$

Pour tous les cas tests réalisés, on prend le domaine borné $[0, 1]$, avec un maillage uniforme formé de 10000 cellules et on adapte les conditions de Neumann sur les bords $x = 0, x = 1$.

On va réaliser 4 tests différents décrits qui illustrent des divers phénomènes. À noter qu'on prend pas nécessairement les mêmes conditions initiales que celle du modèle (11.28) vu que le présent système ne garantit pas nécessairement la positivité de ρ_1 . Ces cas tests sont décrits comme suit

1. **Problème de Riemann avec transition de phase.** On prend un état gauche w_L dans la phase gazeuse pure ($\rho_L < \rho_1^*$) et un état droit w_R dans la phase liquide pure ($\rho_R > \rho_2^*$). Pour ce cas test on prend les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} \rho_L &= 0.3, (\Delta\rho)_L = 1, \alpha_L = 1, u_L = 0, \\ \rho_R &= 1.9, (\Delta\rho)_R = 0.1, \alpha_R = 0.6, u_R = 0. \end{aligned} \quad (11.81)$$

On a pris un temps final $T = 0.1$ s. On observe d'après la figure 11.8, l'apparition de la zone du mélange au niveau de l'interface à $x = 0.5$, surtout au niveau de l'allure de la pression, la vitesse du

son c et la vitesse u . On a réalisé les tests pour deux valeurs différentes de ε : $\varepsilon = 10^{-6}$ et $\varepsilon = 10^{-4}$. On n'a pas remarqué un changement du profil au niveau de la pression, de la masse volumique et des autres variables sauf pour la vitesse du fluide u et la vitesse du son c .

2. **Cavitation avec double détente.** Ce test consiste à prendre un état métastable liquide ($\rho_+ < \rho < \rho_2^*$) soumis à deux ondes de détente allant en sens opposé. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 1.8, (\Delta\rho)_L = 0.1, \alpha_L = 0.00006, u_L = -0.3, \\ \rho_R &= 1.8, (\Delta\rho)_R = 0.1, \alpha_R = 0.00006, u_R = 0.3.\end{aligned}\tag{11.82}$$

On a pris aussi deux valeurs pour le paramètre de relaxation ε : $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-6}$ avec un temps final $T = 0.1$ s. On observe, sur la figure 11.9, l'apparition d'une bulle de vapeur au niveau de l'interface à $x = 0.5$, surtout sur le profil de la pression, la fraction volumique α et la vitesse du son c . On a remarqué un comportement identique pour tous les profils sauf celui de la fraction volumique où pour $\varepsilon = 10^{-6}$: la valeur de la fraction volumique α dans la bulle de vapeur augmente jusqu'à 0.03.

3. **Nucléation avec un double choc.** Ce test consiste à prendre un état pur gazeux ($\rho < \rho_1^*$) soumis à deux ondes de choc allant en sens opposé. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 0.3, (\Delta\rho)_L = 0.7, \alpha_L = 1, u_L = 0.3, \\ \rho_R &= 0.3, (\Delta\rho)_R = 0.7, \alpha_R = 1, u_R = -0.3.\end{aligned}\tag{11.83}$$

On prend un temps final $T = 0.4$ s et on réalise le test pour deux valeurs du paramètre de relaxation $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-6}$. D'après la figure 11.10, on n'a constaté aucun changement au niveau de profils pour toutes les variables tracées.

4. **Perturbation acoustique d'un état métastable.** On prend un état métastable vapeur ($\rho_1^* < \rho < \rho_-$) soumis à une perturbation au niveau de la vitesse. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 0.42, (\Delta\rho)_L = 0.18, \alpha_L = 1, u_L = 0.4, \\ \rho_R &= 0.42, (\Delta\rho)_R = 0.18, \alpha_R = 1, u_R = 0.\end{aligned}\tag{11.84}$$

On impose avec ce test une compression avec une vitesse 0.4. On prend aussi deux valeurs pour le paramètre de relaxation $\varepsilon = 10^{-6}$ et $\varepsilon = 10^{-4}$ et on prends trois valeurs pour le temps final $T = 0.1$ s, $T = 0.2$ s et $T = 0.4$ s ce qui correspond respectivement aux figures 11.11, 11.12 et 11.13. On observe d'après les trois figures 11.11, 11.12 et 11.13, l'apparition d'une goutte de liquide au niveau de l'interface à $x = 0.5$ dans les profils de la pression, la vitesse du son c , la fraction volumique α . On remarque que la masse volumique au niveau de cette goutte de liquide atteint la valeur de ρ_2^* . On observe aussi un changement de profil pour toutes les variables au niveau de la goutte de liquide quand la valeur de ε change. On constate finalement la variation du profil de la solution au niveau de la goutte de liquide qui s'étend en fonction du temps (voir les figures 11.11, 11.12 et 11.13).

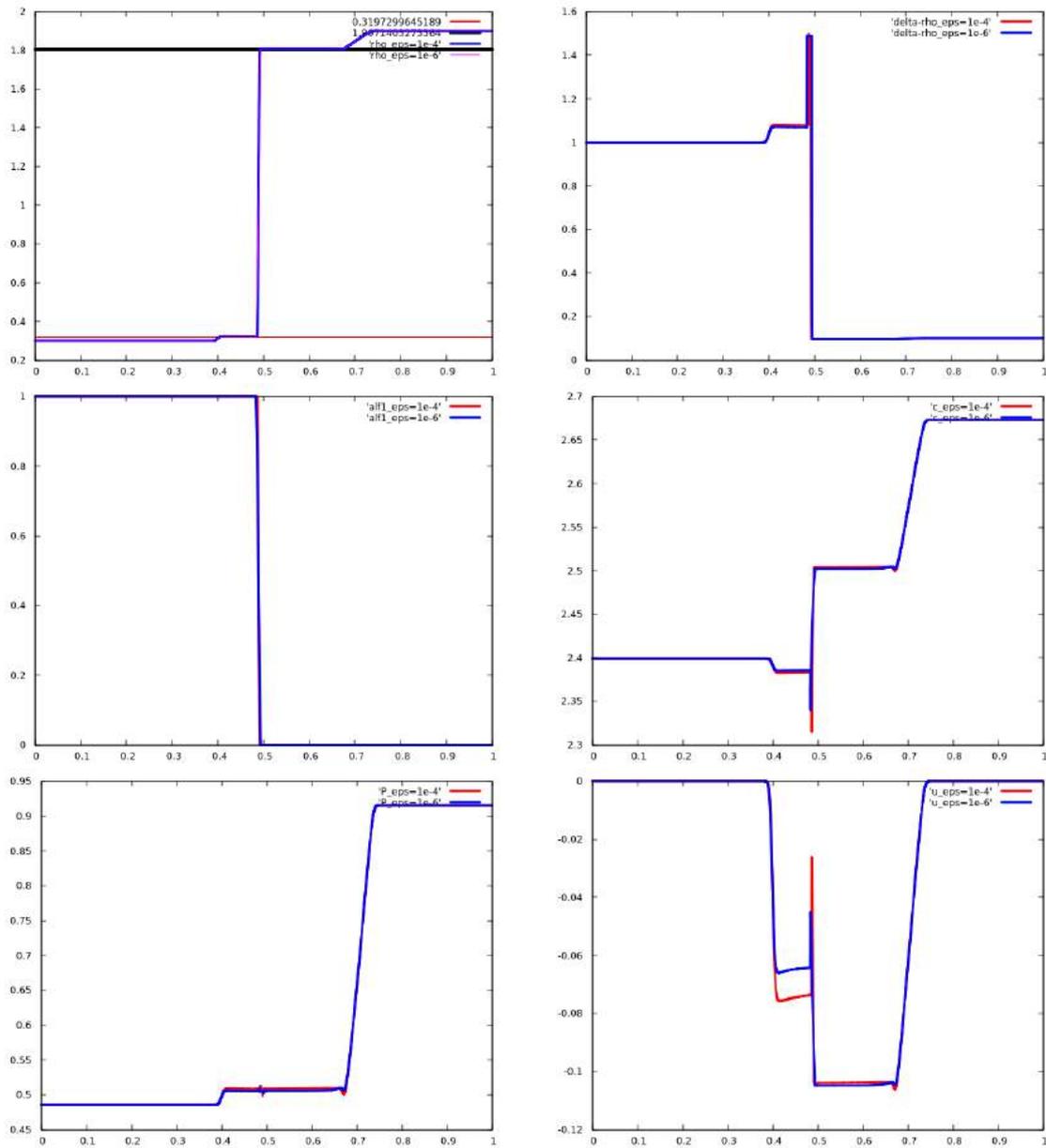


FIGURE 11.8 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour le problème de Riemann avec changement de phases. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de ϵ : 10^{-4} et 10^{-6} .

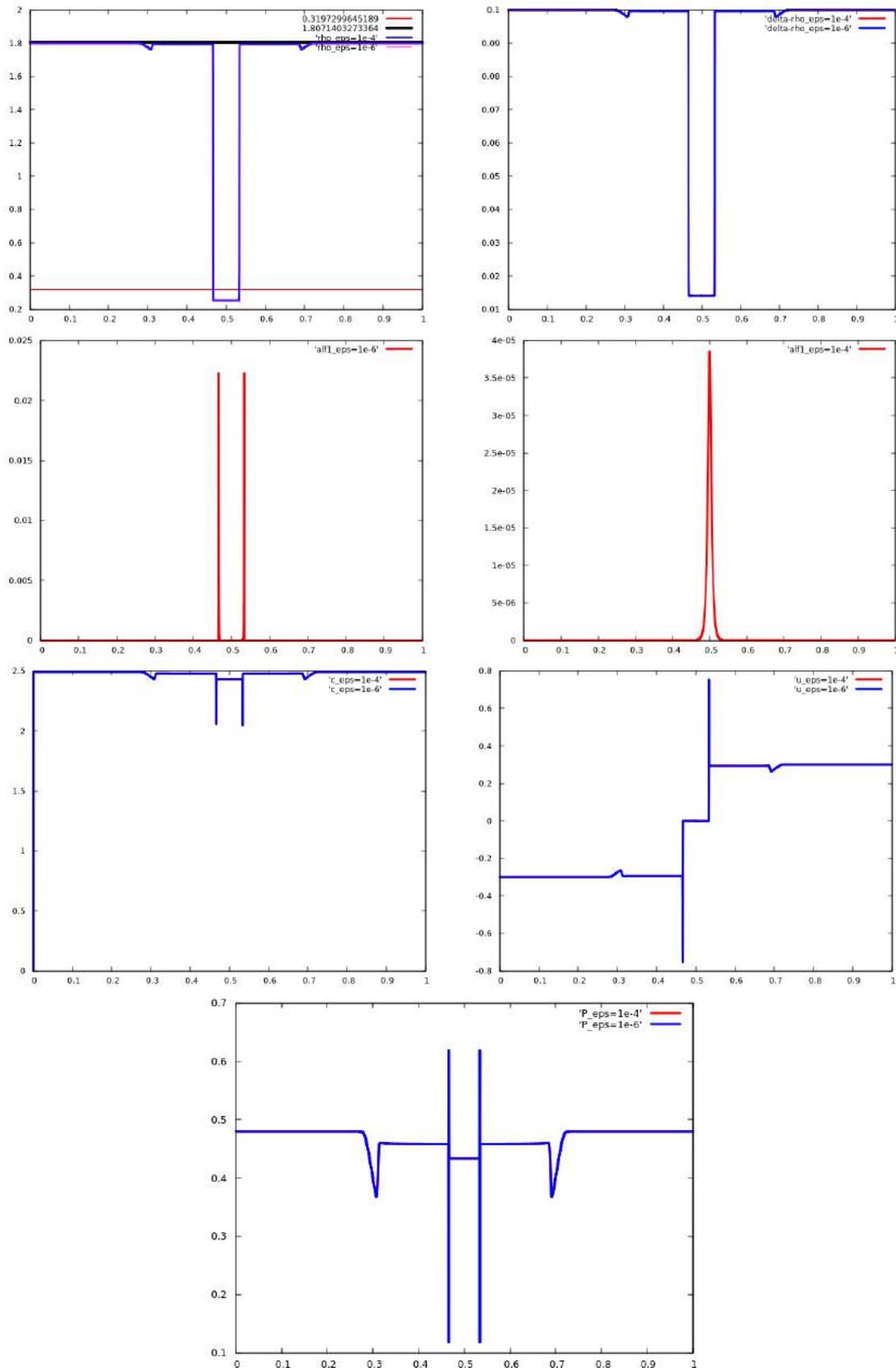


FIGURE 11.9 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une cavitation avec deux détente. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de ε : 10^{-4} et 10^{-6} .

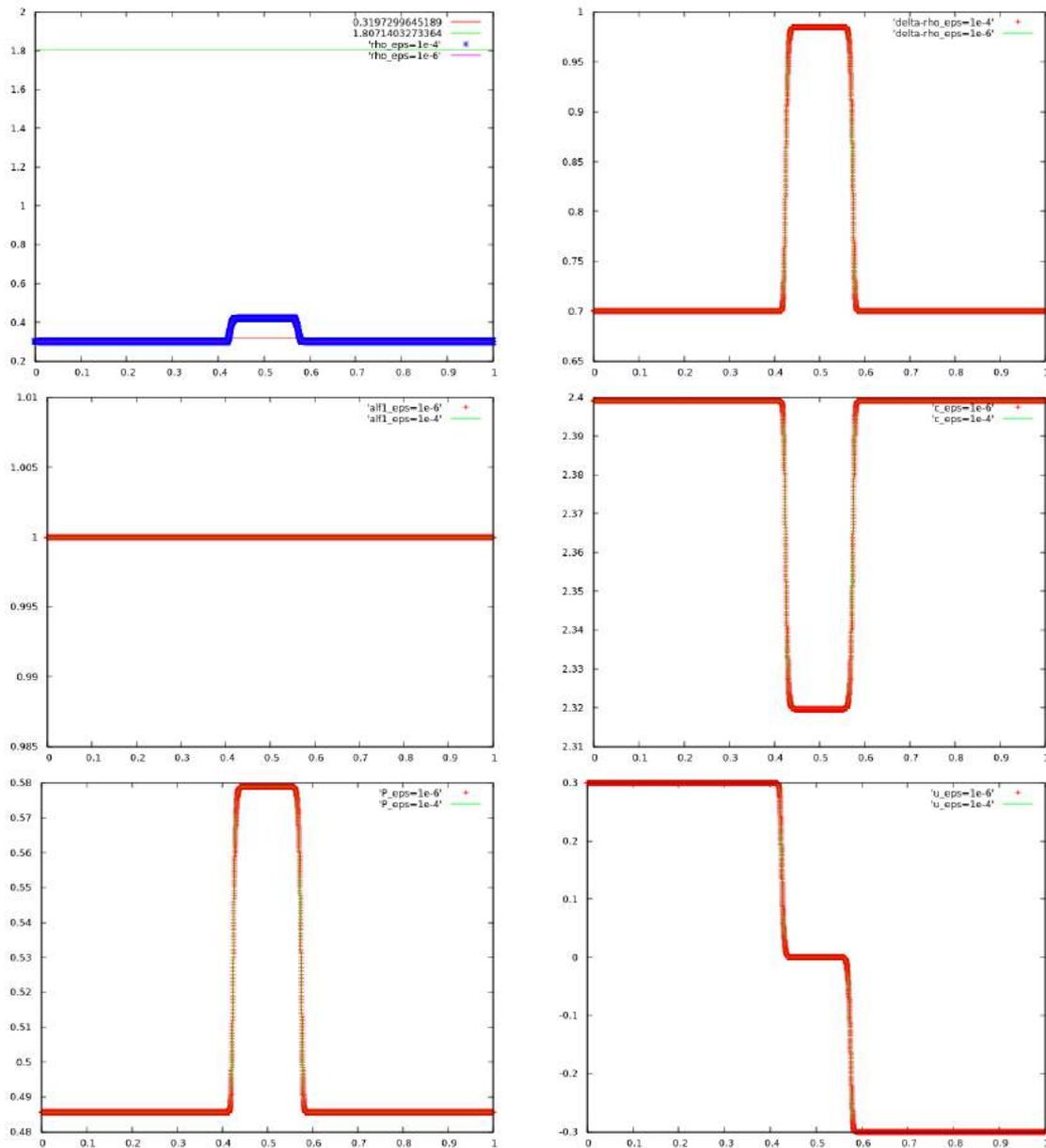


FIGURE 11.10 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une nucléation avec deux chocs. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de ϵ : 10^{-4} et 10^{-6} .

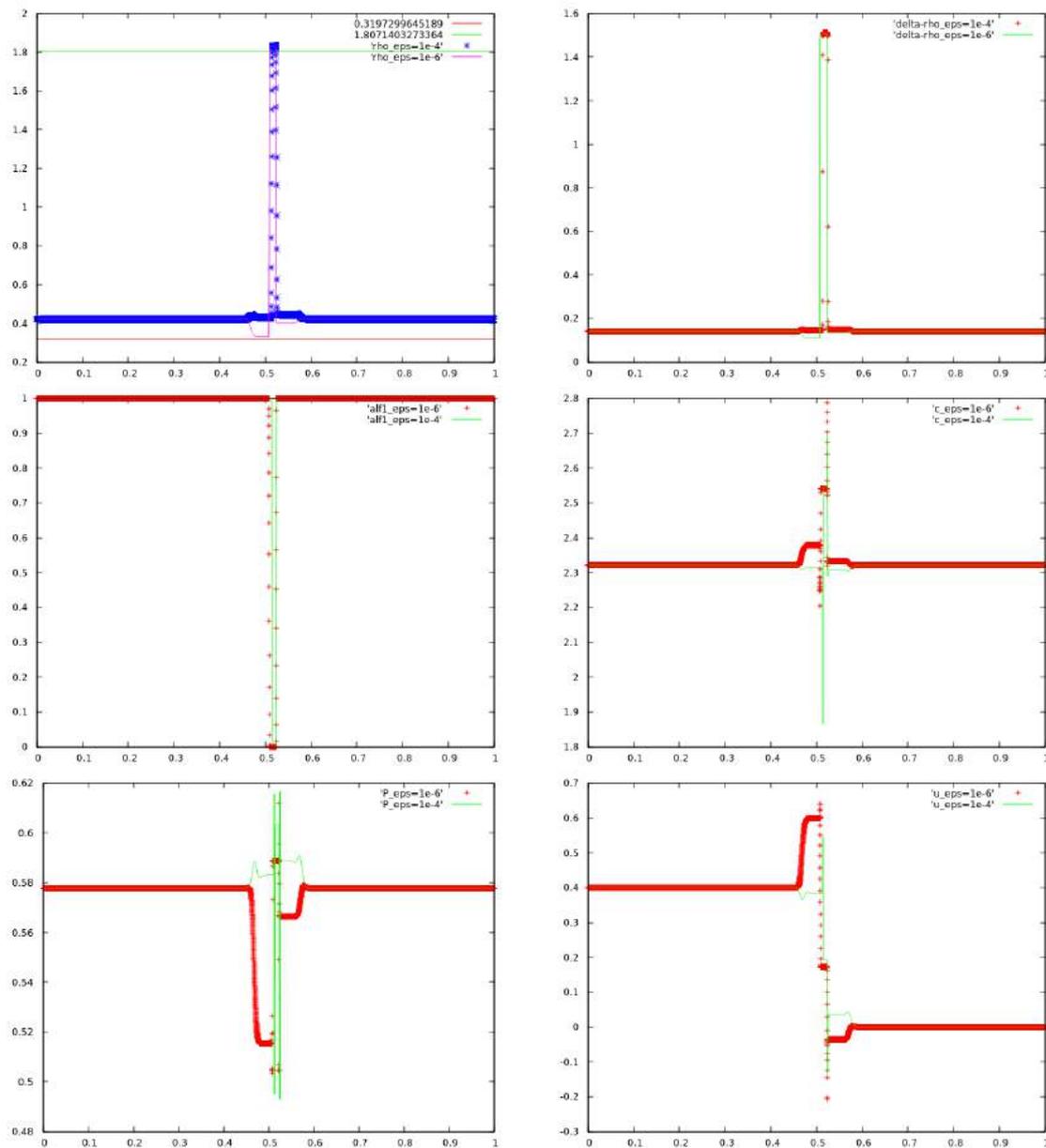


FIGURE 11.11 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6} .

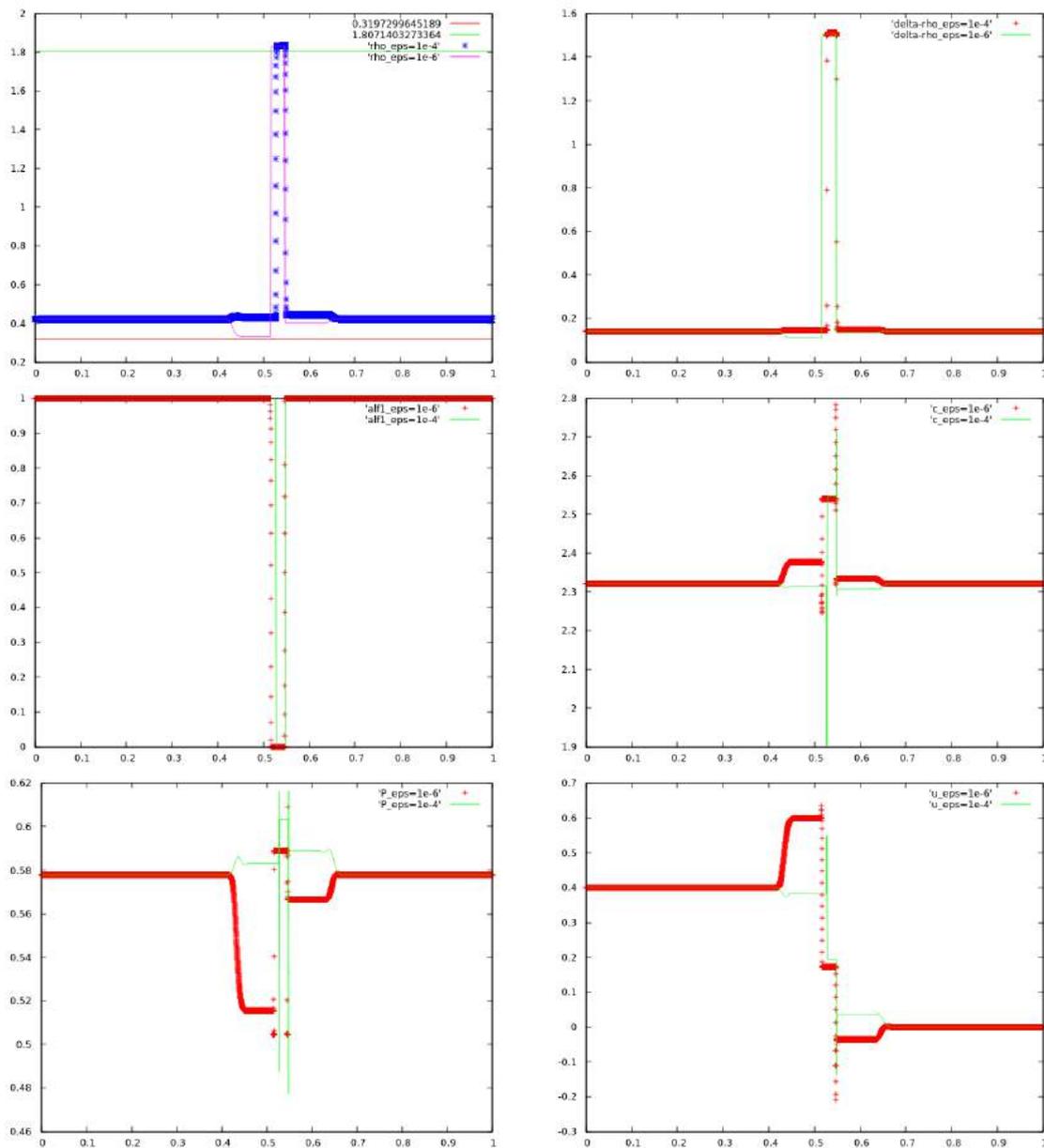


FIGURE 11.12 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.2s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6} .

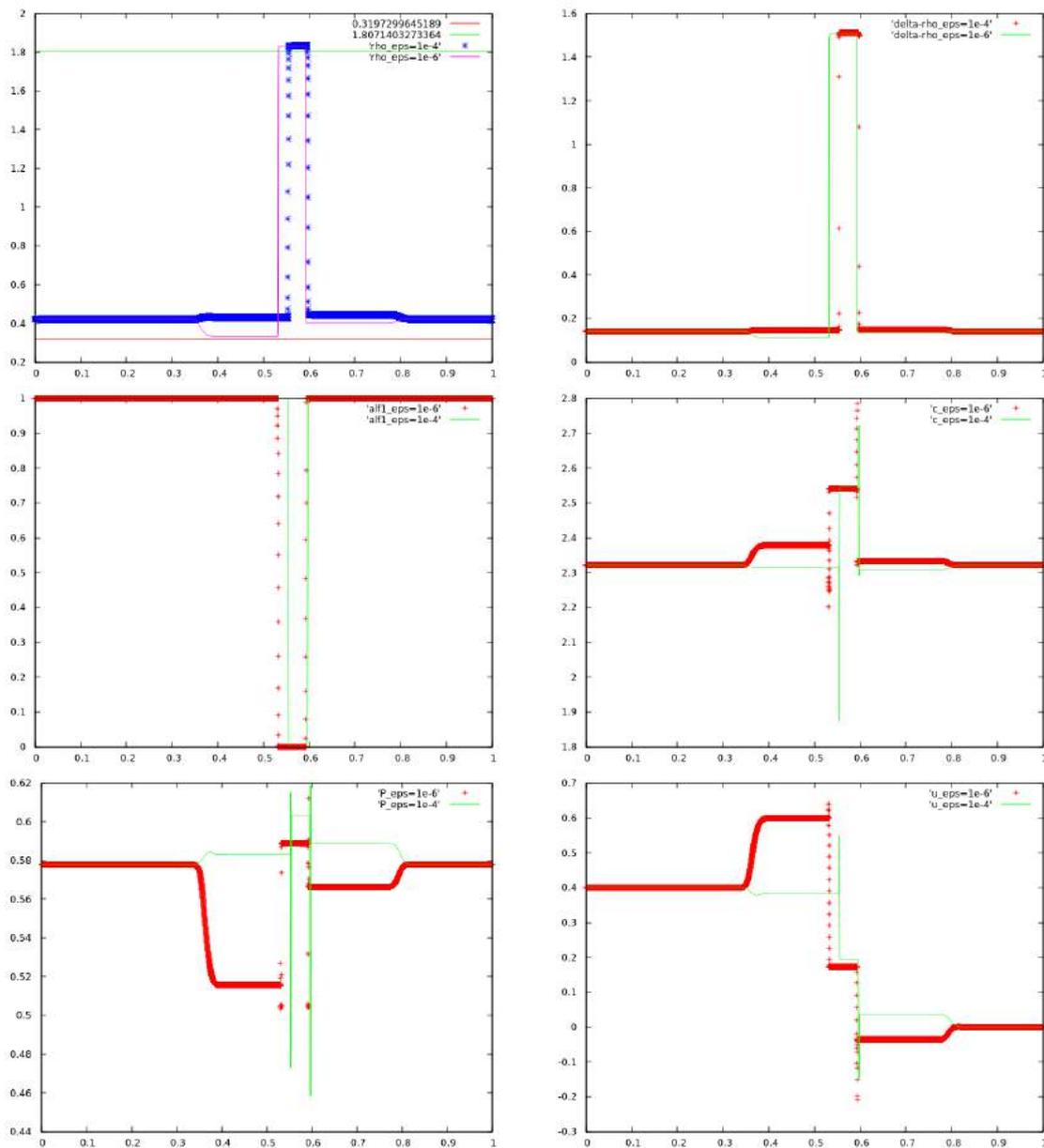


FIGURE 11.13 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ avec les deux valeurs de ϵ : 10^{-4} et 10^{-6} .

11.2.4 Méthode de relaxation instantanée

Dans ce qui suit, on s'intéresse à la relaxation instantanée vers l'équilibre thermodynamique. Plutôt que d'approcher le retour à l'équilibre thermodynamique par une méthode d'Euler explicite, on considère une projection sur les différents équilibres pour le système dynamique (11.12).

11.2.5 Technique de projection

Pour appliquer cette technique, on a besoin de connaître les états d'équilibre du système dynamique (11.12) et leur caractère répulsif ou attractif. On peut résumer la stabilité des états d'équilibre du système dynamique (11.12) et, par suite, le comportement asymptotique d'une solution du système selon la nature de la donnée initiale $(\Delta\rho(0), \alpha(0))$, à ρ fixé, comme suit :

- Si $\rho_- < \rho < \rho_+$, c'est-à-dire si la donnée initiale du système dynamique est dans la zone inadmissible dite spinodale, alors la solution du système dynamique va converger en temps long vers l'état $((\Delta\rho)^* := \rho_2^* - \rho_1^*, \alpha^*)$, où il faut signaler que la valeur α^* est déterminée en fonction de ρ , ρ_1^* et ρ_2^* grâce à la relation (11.8).
- Si $0 < \rho < \rho_1^*$, l'état initial est un état de vapeur pur, alors le système dynamique converge vers la même phase vapeur. De même s'il s'agit d'une initialisation du système dynamique dans la phase liquide pure avec $\rho > \rho_2^*$.
- Si ρ est dans la région du métastable vapeur, c'est-à-dire $\rho_1^* < \rho < \rho_-$, dans ce cas, la nature de l'état asymptotique du système dynamique (11.12) dépend de la perturbation faite au niveau de l'initialisation de la densité de la phase 2 $\rho_2(0)$.
 - (a) Si $\rho < \rho_2(0) < \rho_-$, l'état asymptotique va être un état de vapeur pur.
 - (b) Si $\rho_2(0) > \rho_-$, la solution du système dynamique (11.12) va converger en temps long vers l'état $((\Delta\rho)^*, \alpha^*)$ défini précédemment.

Un cas similaire est obtenu dans le cas d'un état initial de liquide métastable.

La méthode de projection pourra s'appliquer maintenant après avoir étudié la stabilité des différents équilibres. Cependant, comme on montré dans la partie I de cette thèse, la phase liquide (ou vapeur) n'est pas caractérisée par $\alpha = 1$ (ou $\alpha = 0$). Une phase pure est identifiée par $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$ mais la valeur $\alpha = 0$ ou 1 ne détermine pas la nature de la phase c'est-à-dire s'il s'agit d'une phase liquide ou phase vapeur. On peut avoir la justification théorique pour ce résultat par la proposition suivante

Proposition 77. Soit $X_0 = (0, \rho - \rho_1)^t$ et $X_1 = (1, \rho_2 - \rho)^t$ deux équilibres du système dynamique (11.12). Alors, pour chacun de ces équilibres il existe une variété stable locale notée $\omega_{X_i}^s$ et une variété centrale notée $\omega_{X_i}^c$ pour $i = 0, 1$. Si la donnée initiale du système dynamique (11.12) appartient à la variété stable $\omega_{X_i}^s$ pour $i = 0$ ou $i = 1$ alors la solution du système dynamique (11.12) converge dans le futur vers l'équilibre X_i .

Démonstration. Pour montrer l'existence d'une variété stable associée aux équilibres X_0 et X_1 on doit connaître leur nature. Le système dynamique (11.12) s'écrit comme

$$\begin{pmatrix} \dot{\alpha} \\ \dot{\Delta\rho} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{Q}_\alpha \\ \tilde{Q}_{\Delta\rho} \end{pmatrix} = F(\alpha, \Delta\rho). \quad (11.85)$$

Calculons les valeurs propres de la Jacobienne de F aux points X_0 et X_1 . Au point X_0 , la Jacobienne de F est donnée par

$$\begin{pmatrix} f(\rho) - f(\rho_1) - (\rho - \rho_1)\mu(\rho) & 0 \\ (\rho - \rho_1)^2(\mu(\rho_1) - \mu(\rho)) & 0 \end{pmatrix}. \quad (11.86)$$

Ainsi, on trouve que les valeurs propres associées à la Jacobienne F sont $\lambda_1 = f(\rho) - f(\rho_1) - (\rho - \rho_1)\mu(\rho)$ et $\lambda_2 = 0$. Or, dans les phases pures, la fonction f est une fonction strictement convexe. Ceci implique que la valeur propre λ_1 est de signe négatif. Par suite, d'après le théorème de la variété stable 58, on a l'existence d'une variété stable $\omega_{X_0}^s$ associée à l'équilibre X_0 . De plus, s'il existe $t_0 \in \mathbb{R}$ tel que $(\alpha(t_0), \Delta\rho(t_0)) \in \omega_{X_0}^s$, alors $\lim_{t \rightarrow +\infty} (\alpha(t), \Delta\rho(t)) = X_0$. On démontre de la même manière la nature de l'équilibre X_1 . \square

On peut résumer la convergence du système dynamique (11.12) comme suit :

1. Si $\rho \in]\rho_-, \rho_+[$ alors

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} ((\Delta\rho)^*, \alpha^*).$$

2. Si $\rho \in]0, \rho_1^*[$ alors

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho_2 - \rho, 1),$$

ou

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho - \rho_1, 0).$$

3. Si $\rho \in]\rho_1^*, \rho_-[$ alors il faut distinguer entre deux cas

(a)

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho_2 - \rho, 1),$$

ou

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho - \rho_1, 0).$$

(b) si $\rho_2(0) > \rho$ alors

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} ((\Delta\rho)^*, \alpha^*).$$

4. Si $\rho \in]\rho_2^*, 3[$ alors

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho_2 - \rho, 1),$$

ou

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho - \rho_1, 0).$$

5. Si $\rho \in]\rho_+, \rho_2^*[$ aussi il faut distinguer entre deux cas

(a) Si $\rho_+ < \rho_1(0) < \rho$ alors

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho_2 - \rho, 1),$$

ou

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} (\rho - \rho_1, 0).$$

(b) si $0 < \rho_1(0) < \rho_+$ alors

$$(\Delta\rho(t), \alpha(t)) \xrightarrow[t \rightarrow +\infty]{} ((\Delta\rho)^*, \alpha^*).$$

11.2.6 Résultats numériques pour la relaxation instantanée

On présente dans cette partie quelques cas tests équivalents à ceux traités avec la relaxation non-instantanée pour le système en fraction (11.70). On impose $\varepsilon = 0$ et on adapte le même schéma HLLC pour la partie convective. On souhaite obtenir par cette technique une solution approchée plus efficace que celle obtenue avec la relaxation non instantanée. Cependant, comme les phases pures ne sont pas identifiées par une valeur précise de α , comme on l'a démontré dans la proposition ci-dessus, cela complique le travail.

Ainsi, pour tous les cas tests réalisés dans cette partie, on réalise plusieurs essais numériques que l'on compare à la relaxation non-instantanée.

Pour tous les cas tests réalisés, on prend le domaine borné $[0, 1]$, avec un maillage uniforme formé de 10000 cellules et on adopte les conditions de Neumann sur les bords $x = 0$ et $x = 1$. On effectue les 4 tests mentionnés précédemment. On constate que le premier test qui correspond au problème de Riemann avec transition de phase n'est plus réalisable avec les mêmes données initiales imposées avec la relaxation non-instantanée. De même, pour le cas de la cavitation. Ainsi on prend les cas tests adaptés suivants.

1. **Problème de Riemann avec transition de phase.** On prend un état gauche w_L dans la phase gazeuse pure ($\rho_L < \rho_1^*$) et un état droit w_R dans la phase liquide pure ($\rho_R > \rho_2^*$). Pour ce cas test on prend les valeurs suivantes

$$\begin{aligned}\rho_L &= 0.3, (\Delta\rho)_L = 0.7, \alpha_L = 1, u_L = 0, \\ \rho_R &= 1.9, (\Delta\rho)_R = 2.9, \alpha_R = 1, u_R = 0.\end{aligned}\tag{11.87}$$

On a pris un temps final $T = 0.1$ s. On observe sur la figure 11.14, l'apparition de la zone du mélange au niveau de l'interface à $x = 0.5$, surtout au niveau de l'allure de la pression, la vitesse du son c et la vitesse u . On remarque que la variable $\Delta\rho$ atteint une valeur différente à la valeur $(\Delta\rho)_R$.

2. **Cavitation avec double détente.** Ce test consiste à prendre un état métastable liquide ($\rho_+ < \rho < \rho_2^*$) soumis à deux ondes de détente double allant en sens opposé. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 1.8, (\Delta\rho)_L = 1.486, \alpha_L = 0.00006, u_L = -0.3, \\ \rho_R &= 1.8, (\Delta\rho)_R = 1.486, \alpha_R = 0.00006, u_R = 0.3.\end{aligned}\tag{11.88}$$

On a pris un temps final $T = 0.1$ s. On a observé sur la figure 11.15, l'apparition d'une bulle de vapeur au niveau de l'interface à $x = 0.5$, surtout sur le profil de la pression, la fraction volumique α et la masse volumique ρ . On a remarqué un comportement un peu différent pour la variable $\Delta\rho$ et α . En effet, la fraction volumique α atteint la valeur 1 à l'intérieur de la bulle de vapeur, ce qui n'est pas observé avec la relaxation non instantanée.

3. **Nucléation avec un double choc.** Ce test consiste à prendre un état pur gazeux ($\rho < \rho_1^*$) soumis à deux ondes de choc allant en sens opposé. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 0.3, (\Delta\rho)_L = 0.7, \alpha_L = 1, u_L = 0.3, \\ \rho_R &= 0.3, (\Delta\rho)_R = 0.7, \alpha_R = 1, u_R = -0.3.\end{aligned}\tag{11.89}$$

On prend un temps final $T = 0.4$ s et on réalise le même test effectué pour la relaxation non-instantanée. Le comportement des solutions tracées est un peu similaire à celui obtenu avec la variation du paramètre de relaxation ε . D'après la figure 11.16, on observe qu'au niveau de l'interface $x = 0.5$, la valeur de ρ atteint ρ_2^* , et la valeur de α atteint la valeur nulle.

4. **Perturbation acoustique d'un état métastable.** On prend un état métastable vapeur ($\rho_1^* < \rho < \rho_-$) soumis à une perturbation de vitesse. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned}\rho_L &= 0.5, (\Delta\rho)_L = 1.4864, \alpha_L = 0.875, u_L = 0.4, \\ \rho_R &= 0.5, (\Delta\rho)_R = 1.4864, \alpha_R = 0.875, u_R = 0.\end{aligned}\tag{11.90}$$

On impose avec ce test une compression avec une vitesse 0.4. On prend trois valeurs pour le temps final $T = 0.1s$, $T = 0.2s$ et $T = 0.4s$ ce qui correspond respectivement aux figures 11.17, 11.18 et 11.19. On observe d'après les trois figures 11.17, 11.18 et 11.19, l'apparition d'une goutte de liquide au niveau de l'interface à $x = 0.5$ dans les profils de la pression, la vitesse du son c , la fraction volumique α . On remarque que la masse volumique au niveau de cette goutte de liquide atteint la valeur de ρ_2^* ce qui correspond au résultat obtenu avec la relaxation non-instantanée. On observe un changement sur le profil de α qui part de 0 et le rejoint après l'interface ce qui est différent du profil de fraction volumique α obtenu avec la relaxation non instantanée. On constate finalement la variation du profil de la solution au niveau de la goutte de liquide qui s'étend en fonction du temps (voir les figures 11.17, 11.18 et 11.19).

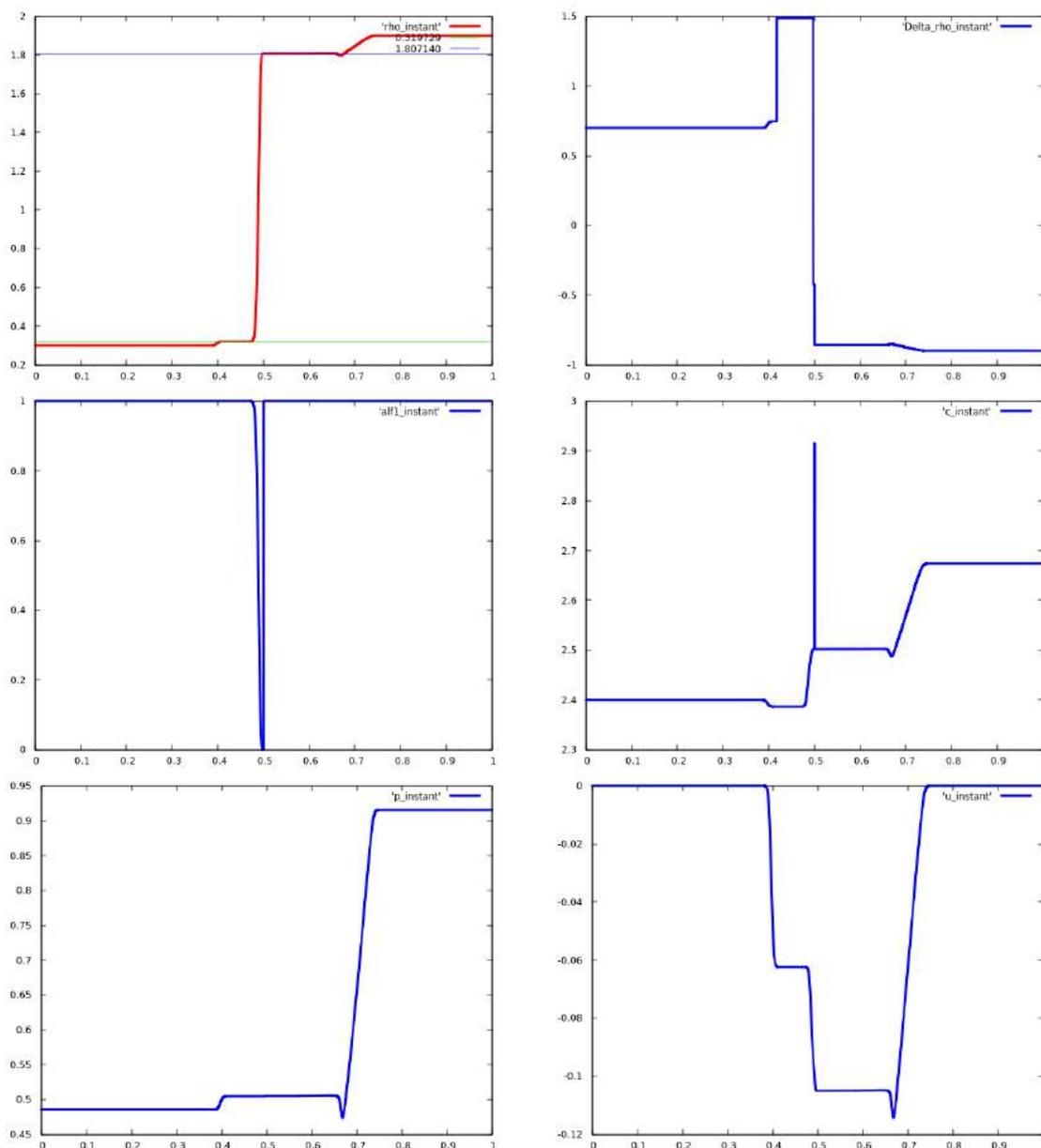


FIGURE 11.14 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour le problème de Riemann avec changement de phases. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$.

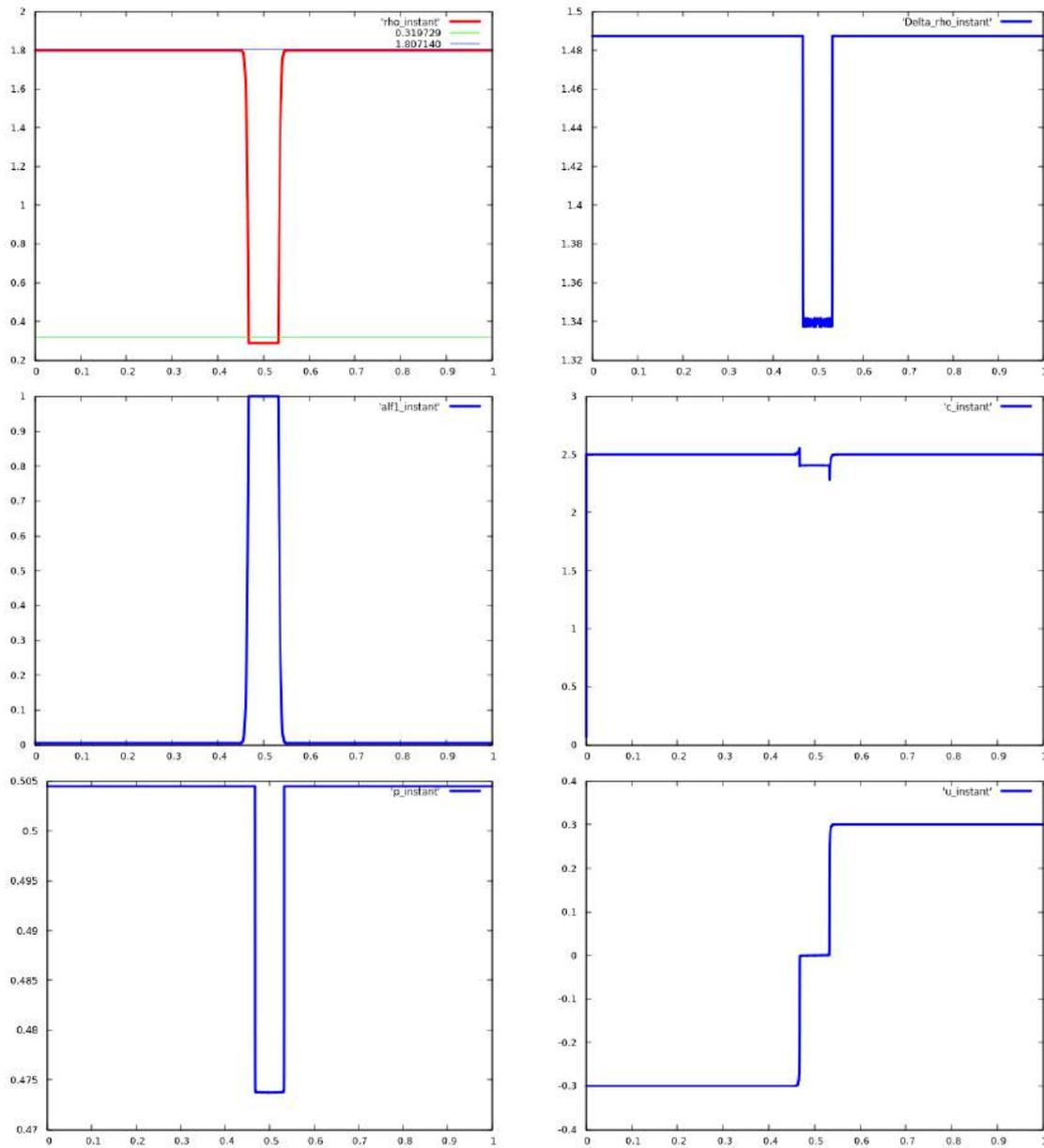


FIGURE 11.15 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une cavitation avec deux détente. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1$ s.

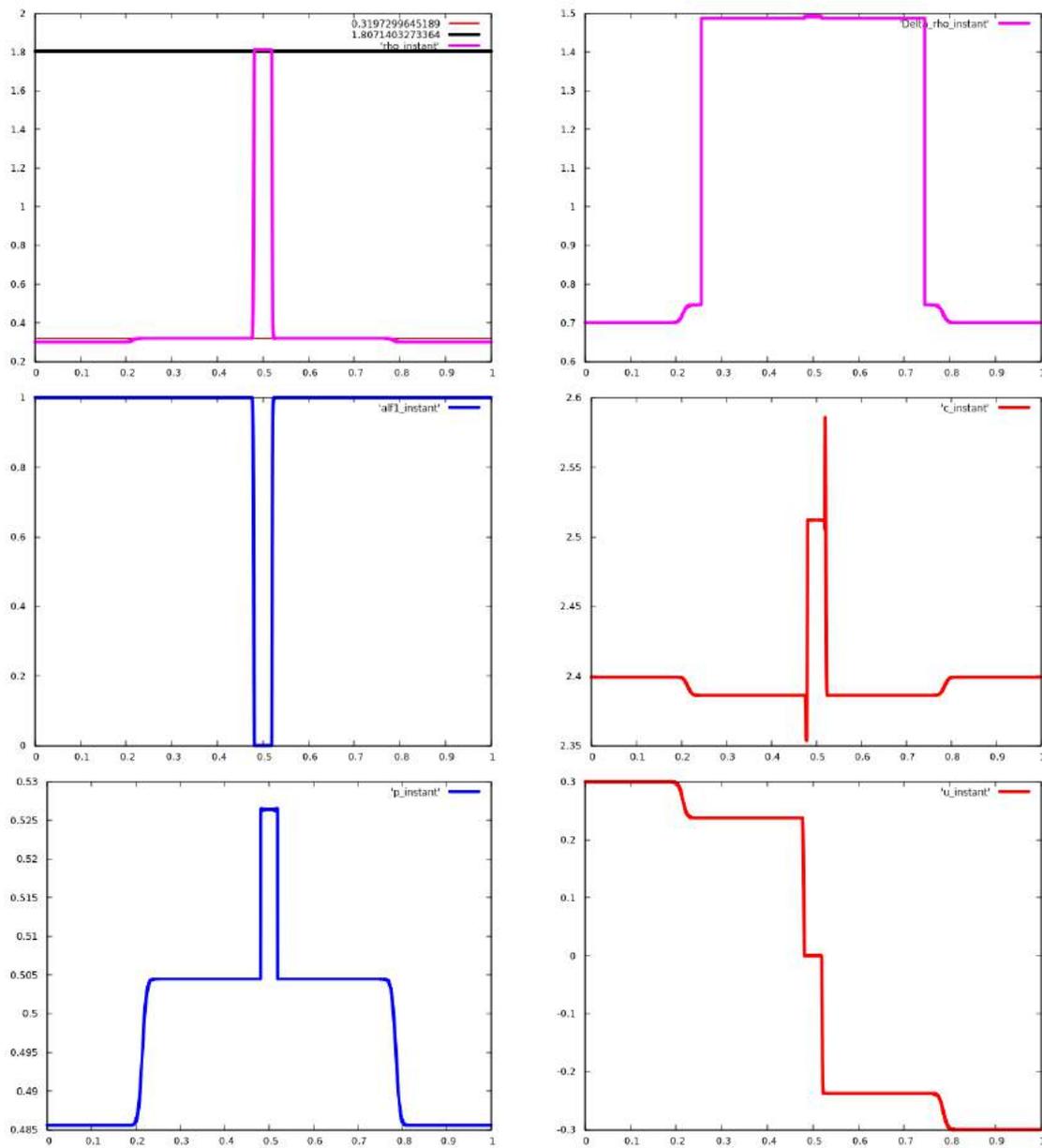


FIGURE 11.16 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une nucléation avec deux chocs. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$.

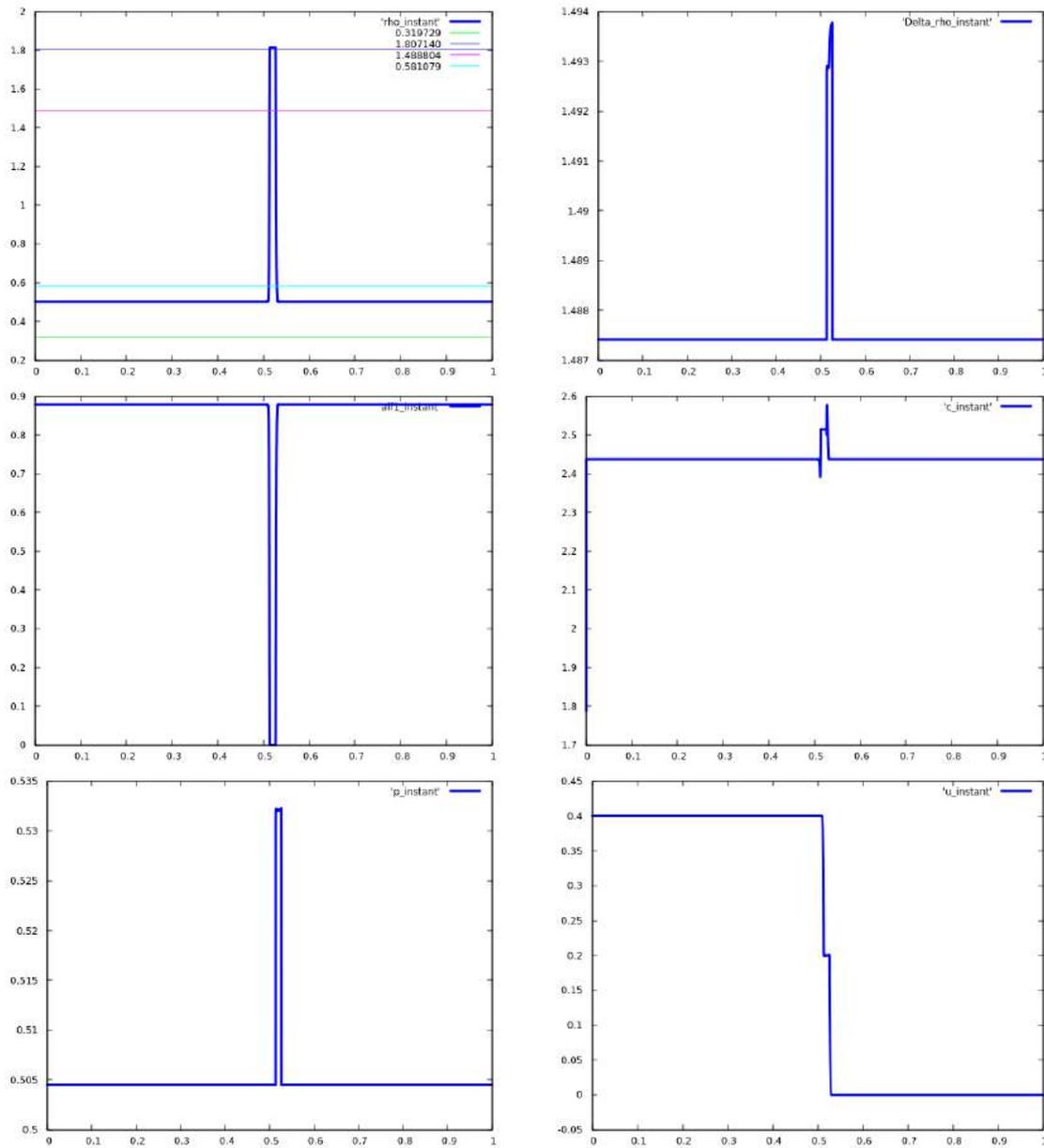


FIGURE 11.17 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1$.

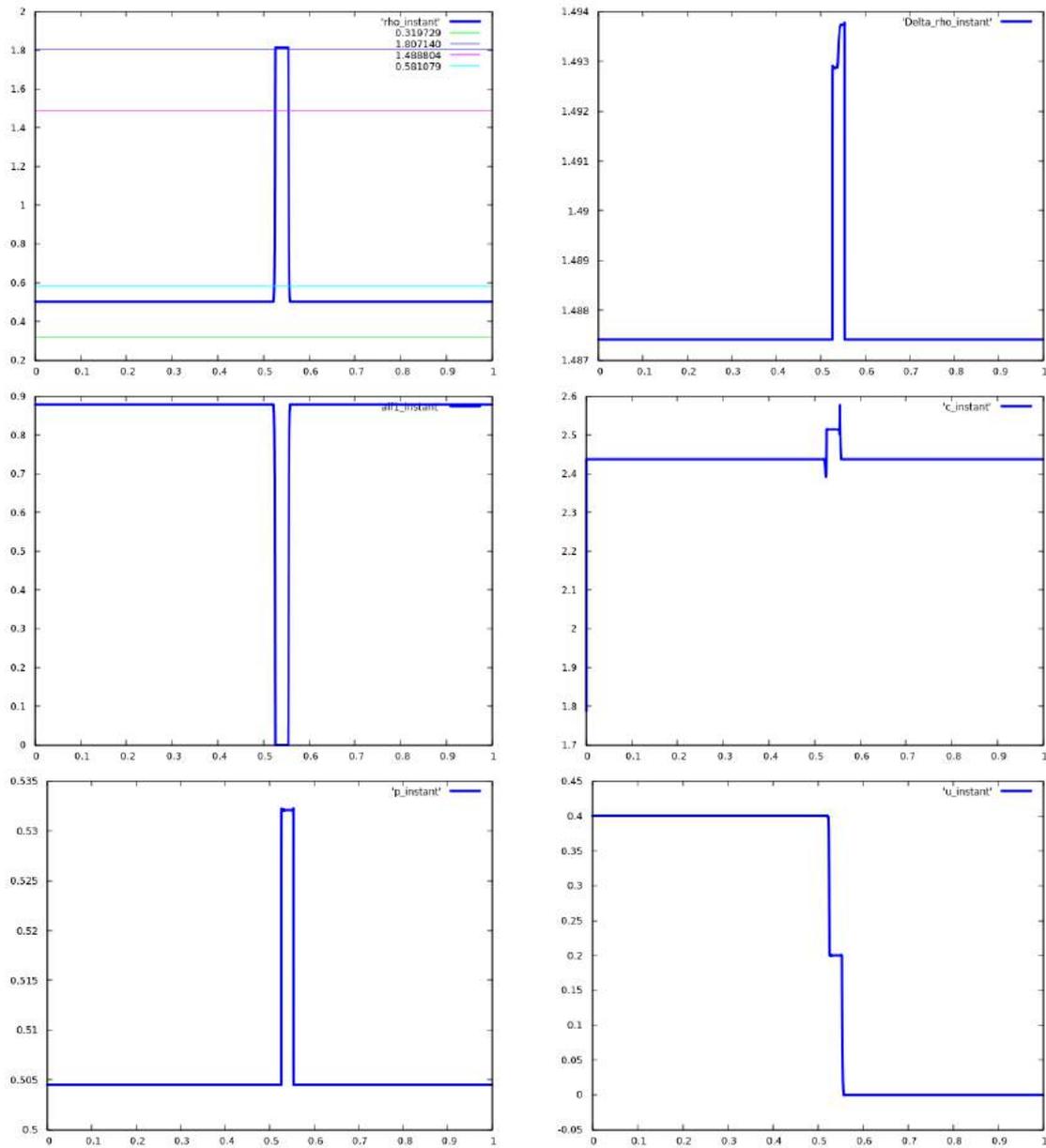


FIGURE 11.18 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une perturbation d’un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l’écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.2s$.

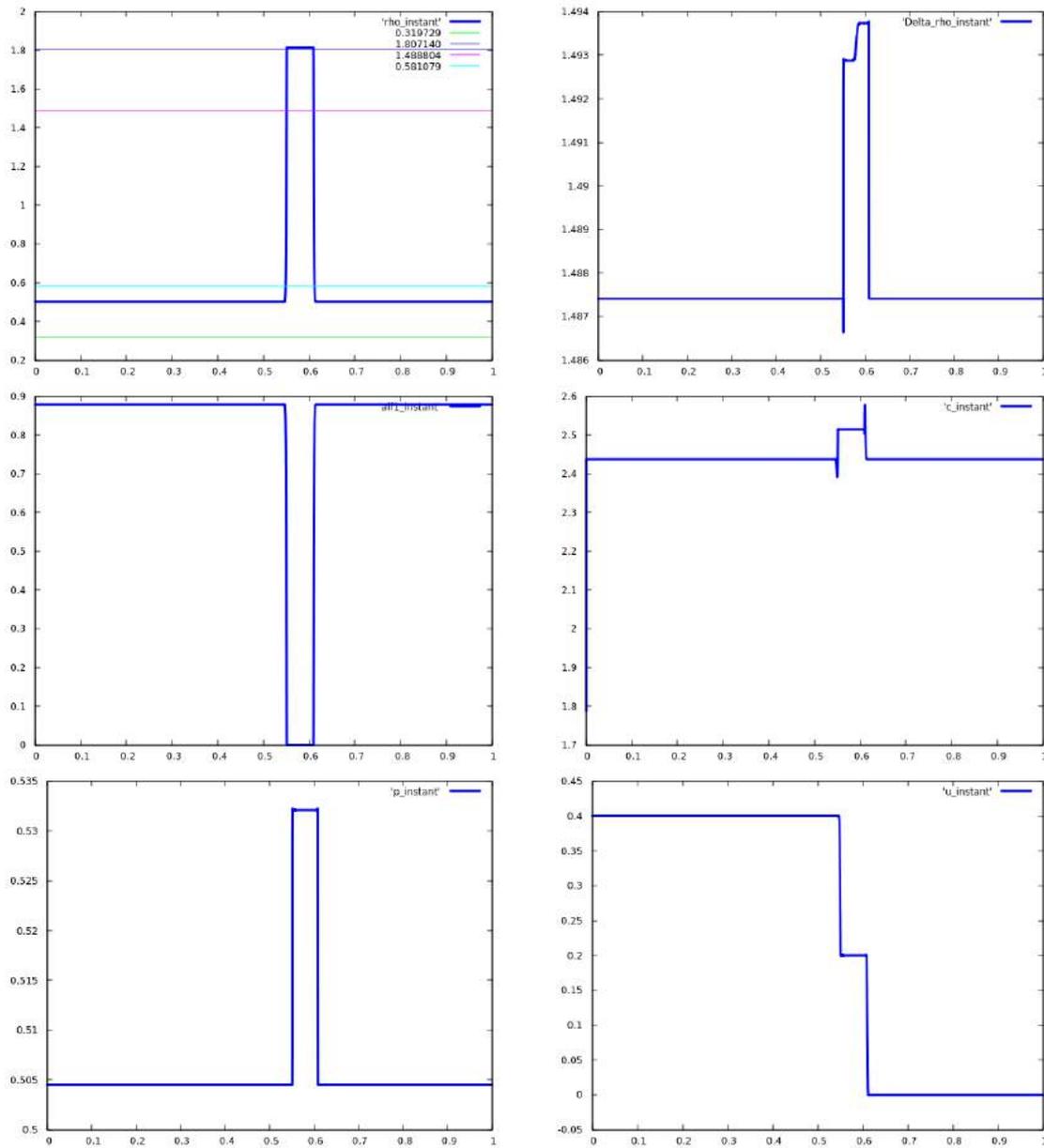


FIGURE 11.19 – Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ avec les deux valeurs de ε : 10^{-4} et 10^{-6} .

11.3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté un moyen de coupler les systèmes dynamiques isothermes construits dans la partie *I* avec la dynamique du fluide. On a particulièrement construit deux systèmes hyperboliques de relaxation avec des termes sources dérivant des deux systèmes dynamiques (11.28)-(11.71) avec un temps de relaxation $\varepsilon > 0$ qui nous permet le retour à l'équilibre thermodynamique. Après avoir étudié l'hyperbolicité du système homogène isotherme en fractions (11.28), on a effectué des cas tests pour illustrer le phénomène de la transition entre les deux phases et l'apparition d'états métastables. On a notamment pris les cas test proposés dans [JM16]. Ensuite, on a effectué le même travail pour le système (11.70) dans le but d'appliquer la technique de la relaxation instantanée et faire la comparaison avec la relaxation classique. Une des difficultés rencontrées pour la relaxation instantanée correspond au cas où la donnée initiale est prise dans les phases pures. En effet, avec le système (11.70), les phases pures sont caractérisés par $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$. Finalement, on a réussi à capter des résultats conformes à ceux obtenus avec la relaxation non-instantanée. Par exemple, le cas de la perturbation acoustique avec la relaxation instantanée, illustre le même comportement pour la pression, la densité et la vitesse où on observe nettement l'apparition de la goutte de liquide au sein de la vapeur. Seul le cas test correspondant à une perturbation acoustique diffère au niveau du profil de la fraction volumique.

Application à un système d'équation d'Euler non isotherme

12.1 Introduction

Dans ce chapitre, on souhaite adapter le travail effectué dans le chapitre précédent en considérant la variation de la température. Le but est de coupler les systèmes dynamiques construits dans le chapitre 6 de la partie I avec la dynamique de fluide. En supposant que le fluide est compressible, on décrit sa dynamique par les équations d'Euler qui s'écrivent

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + p) = 0, \\ \partial_t(\rho E) + \partial_x(\rho u E + uP) = 0, \end{cases} \quad (12.1)$$

avec ρ la masse volumique totale du fluide, u sa vitesse, P sa pression et E son énergie totale donnée par $E = \frac{1}{2}u^2 + e$ avec e l'énergie interne. On peut consulter les ouvrages [GR96], [LeV92], [GR91] pour plus de propriétés concernant ce système. Toujours dans le but de détecter les états métastables, on ferme le système (12.1) avec la pression P de mélange qui fait intervenir la pression de van der Waals. Pour cela, il est important de rappeler quelques propriétés de cette loi quand la température n'est pas un paramètre fixé. Ces rappels sont issus des ouvrages [Cal85], [LL69] et on peut consulter la partie I pour toutes les justifications. La loi complète de van der Waals est donnée par

$$s(\tau, e) = C_v \ln\left(\frac{a}{\tau} + e\right) + R \ln(\tau - b) + s_0, \quad (12.2)$$

avec s l'entropie de van der Waals, C_v la chaleur spécifique à volume constant, $\tau = 1/\rho$ le volume spécifique, e l'énergie interne, R la constante universelle des gaz parfaits, a, b les constantes de van der Waals et s_0 une constante donnée. L'entropie s donnée par l'expression (12.2) satisfait la relation fondamentale suivante

$$T ds = de + pd\tau, \quad (12.3)$$

ainsi que la relation de Gibbs en intensif

$$s(\tau, e) = \frac{-\mu(\tau, e)}{T(\tau, e)} + \frac{p(\tau, e)}{T(\tau, e)}\tau + \frac{e}{T(\tau, e)}, \quad (12.4)$$

avec μ le potentiel chimique de van der Waals. Cette loi d'état n'est pas une fonction strictement concave. En utilisant les relations (12.3)-(12.2), on peut obtenir les formes explicites de la pression p , du potentiel chimique μ et la température de van der Waals.

On rappelle quelques résultats obtenus dans la partie I qui seront utiles dans la suite de ce chapitre. Soit D_s le domaine de définition de s . On désigne par G l'ensemble de tous les points (τ_1^*, e_1^*) , (τ_2^*, e_2^*) solutions du problème

$$\begin{cases} p(\tau_1^*, e_1^*) = p(\tau_2^*, e_2^*), \\ \mu(\tau_1^*, e_1^*) = \mu(\tau_2^*, e_2^*), \\ T(\tau_1^*, e_1^*) = T(\tau_2^*, e_2^*), \\ \frac{\tau - \tau_2^*}{\tau_1^* - \tau_2^*} = \frac{e - e_2^*}{e_1^* - e_2^*} \end{cases} \quad (12.5)$$

pour tout $(\tau, e) \in D_s$. Pour des raisons de simplifications, on représente G comme suit :

$$G := G_1 \cup G_2 \quad (12.6)$$

où on prend par convention $G_1 : \{(\tau_1^*, e_1^*)\}$ et $G_2 : \{(\tau_2^*, e_2^*)\}$.

D'abord, on rappelle la définition de la fonction g établie dans le chapitre 3 et donnée par

$$g(\tau) = \frac{2aC_v(\tau - b)^2}{R\tau^3} - \frac{a}{\tau}, \quad \forall \tau \in (0, +\infty). \quad (12.7)$$

La matrice Hessienne de l'entropie de van der Waals s n'est pas inversible sur l'ensemble :

$$O = \{(\tau, e) \in D_s; e = g(\tau)\}.$$

On rappelle aussi que l'application g^* est définie d'une manière à associer à chaque volume spécifique τ un point de l'ensemble des points étoilés G

$$g^* : \tau \mapsto g^*(\tau) \text{ telle que } (\tau, g^*(\tau)) \in G_1 \cup G_2. \quad (12.8)$$

On désigne par Z_s , Z_i et Z_m respectivement les zones stable, spinodale et métastable

$$Z_s := \{(\tau, e) \in D_s; e > g^*(\tau)\}, \quad (12.9)$$

$$Z_i := \{(\tau, e) \in D_s; e < g(\tau)\}, \quad (12.10)$$

$$Z_m := \{(\tau, e) \in D_s; g(\tau) < e < g^*(\tau)\}. \quad (12.11)$$

Pour éclaircir les idées, on considère la lecture dans le plan (τ, e) en utilisant le graphique 12.1. Sur le graphique 12.1, les points en vert foncé à droite représentent l'ensemble G_2 alors que ceux à gauche en rouge représentent l'ensemble G_1 . On illustre en noir l'allure de trois courbes isothermes dans le plan (τ, e) pour trois différentes températures : critique, sous-critique et sur-critique. La courbe de l'équation $e = g(\tau)$ est représentée par la courbe en bleu. Comme l'entropie de van der Waals s est définie pour tout (τ, e) tel que $e > \frac{-a}{\tau}$, on trace alors en violet pointillé l'hyperbole d'équation $e = \frac{-a}{\tau}$ pour tout $\tau > b$ dans le plan (τ, e) . La zone spinodale Z_i est située entre la courbe bleue d'équation $e = g(\tau)$ et l'hyperbole en violet pointillé. On identifie la zone métastable Z_m par l'ensemble des points situés entre la courbe bleue et le graphe de G représentant les états étoilés. Finalement, la zone stable Z_s est située au dessus de l'ensemble G .

Dans le chapitre 6 de la partie I, on a construit deux systèmes dynamiques permettant la transition entre les deux phases liquide et vapeur ainsi que l'apparition d'états métastables. Soit α la fraction volumique de la phase 1, φ la fraction massique de la phase 1 et ξ la fraction énergétique de la phase 1. Les volumes et énergies spécifiques de chaque phase i sont décrits en fonction des fractions $(\alpha, \varphi, \xi)^t$ et le couple $(\tau, e)^t \in D_s$ comme suit

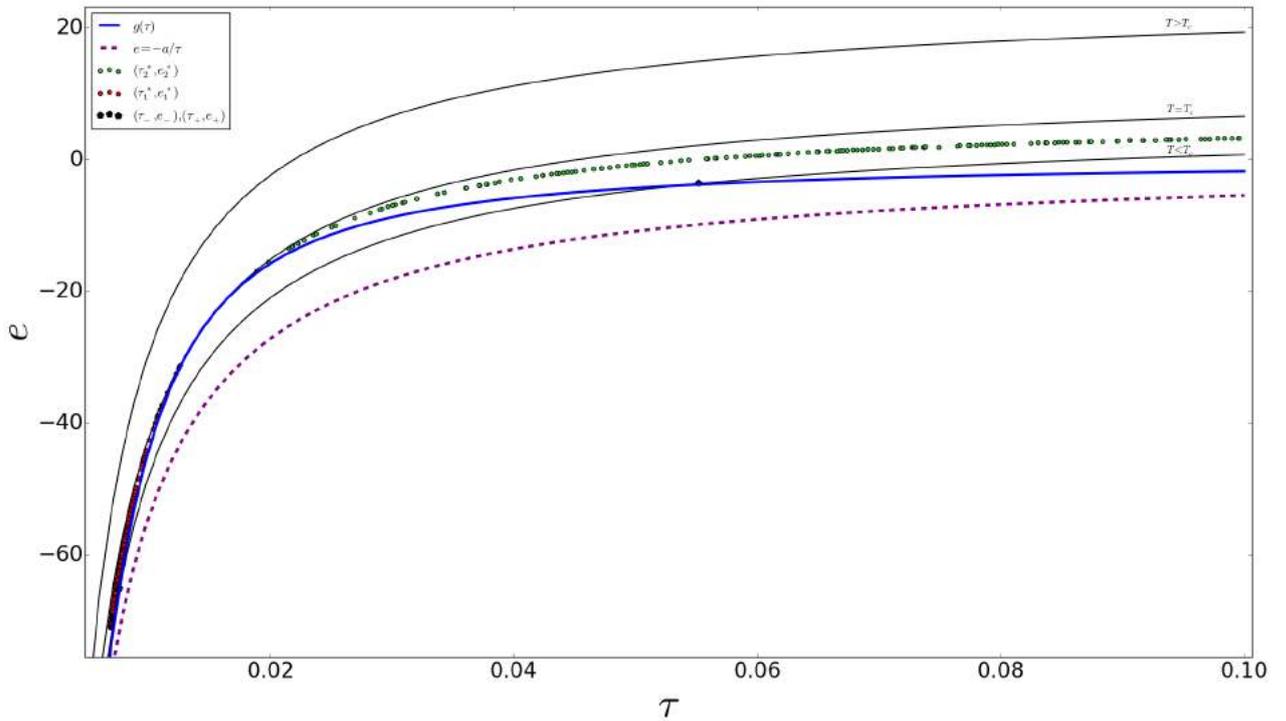


FIGURE 12.1 – Représentation des zones stable, métastable et spinodale dans le plan (τ, e) avec $a = 0.544 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6$, $b = 0.005 \text{ m}^3$, $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $C_v = 3.1$.

$$\begin{aligned}
 \tau_1(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{\alpha\tau}{\varphi}, \\
 \tau_2(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}, \\
 e_1(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{\xi e}{\varphi}, \\
 e_2(\alpha, \varphi, \xi) &= \frac{(1-\xi)e}{1-\varphi}.
 \end{aligned} \tag{12.12}$$

On rappelle aussi que les volumes spécifiques τ_i et énergies spécifiques e_i pour $i = 1, 2$ satisfont la relation suivante

$$\frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{e - e_1}{e_2 - e_1}. \tag{12.13}$$

Dans ce chapitre, on s'intéresse au couplage de la dynamique du fluide avec le terme source suivant

$$\begin{cases}
 Q_\alpha = \alpha(1-\alpha) \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} \right), \\
 Q_\varphi = \varphi(1-\varphi) \left(\frac{\mu(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{\mu(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right), \\
 Q_\xi = e \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)} \right),
 \end{cases} \tag{12.14}$$

avec les τ_i et e_i vérifiant les relations (12.12)-(12.13). Ce terme source correspond à un système dynamique étudié dans le chapitre 6 de la partie I. On rappelle ici les propriétés principales.

- Le système (12.14) maximise en temps t l'entropie définie par

$$S(\alpha, \varphi, \xi; \tau, e) = \varphi s\left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi}\right) + (1 - \varphi)s\left(\frac{(1 - \alpha)\tau}{1 - \varphi}, \frac{(1 - \xi)e}{1 - \varphi}\right), \quad (12.15)$$

- Les équilibres du système (12.14) sont les états de phases pures définis par $\varphi = \alpha = \xi$ ou les états de coexistence vérifiant le système (12.5).

Tout au long de ce chapitre, on s'inspire du travail [Hur17] pour la définition du modèle homogène de relaxation pour décrire la transition de phase liquide-vapeur et on souhaite appliquer la technique de relaxation non instantanée comme on a procédé dans le chapitre précédent pour le cas isotherme. On présente quelques résultats numériques prospectifs.

12.2 Un modèle de relaxation homogène

On considère un mélange constitué de deux phases liquide-vapeur. Soit $(x, t) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}_+$ le couple spatio-temporel. On suppose que le fluide considéré est compressible, ayant une masse volumique $\rho(t, x)$ avec $\rho(t, x) = 1/\tau(t, x)$, où $\tau(t, x)$ est le volume spécifique. On suppose que le fluide évolue avec la vitesse $u(t, x)$ et est caractérisé par une énergie interne $e(t, x)$ et la pression $P(t, x)$. On considère que les deux phases évoluent avec la même vitesse u . La répartition des deux phases dans le domaine spatio-temporel est représentée par un vecteur de fractions. La fraction volumique de la phase 1, notée α_1 , représente le volume occupé localement par la phase 1. En supposant qu'aucun vide ne peut se produire, le volume total est alors conservé. Ainsi, on obtient l'expression de la fraction volumique de la phase 2 : $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$. On définit la fraction massique φ_1 qui satisfait par le principe de conservation de masse la relation : $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$, avec φ_2 la fraction massique de la phase 2.

De la même manière, la conservation de l'énergie totale implique $\xi_1 + \xi_2 = 1$ où ξ_i représente la fraction énergétique de la phase $i = 1, 2$. Dans ce qui suit, pour des raisons de lisibilité, on désigne

$$\alpha := \alpha_1, \quad \varphi := \varphi_1, \quad \xi := \xi_1. \quad (12.16)$$

Les fractions $(\alpha_i, \varphi_i, \xi_i)$ permettent de définir les masses volumiques partielles ρ_i et les volumes spécifiques τ_i de la phase i de la manière suivante

$$\rho_i = \frac{\varphi_i}{\alpha_i} \rho, \quad \tau_i = \frac{\alpha_i}{\varphi_i} \tau \quad (12.17)$$

la masse volumique du mélange est donnée par

$$\rho = \alpha \rho_1 + (1 - \alpha) \rho_2, \quad (12.18)$$

ou d'une manière équivalente, le volume spécifique total τ s'établit par

$$\tau = \varphi \tau_1 + (1 - \varphi) \tau_2. \quad (12.19)$$

L'énergie interne du mélange s'écrit

$$e = \varphi e_1 + (1 - \varphi) e_2, \quad (12.20)$$

avec

$$e_i = \frac{\xi_i}{\varphi_i} e, \quad (12.21)$$

l'énergie interne de la phase i .

12.2.1 Dérivation du modèle

Dans cette partie, on veut construire un système homogène de relaxation qui décrit le phénomène de transition sans fixer une température. On veut étendre le système d'Euler (12.1) en le couplant au terme source (12.14) issu du système dynamique étudié au chapitre 6 de la partie I.

D'après la partie I de cette thèse, on a vu qu'un fluide supposé à l'équilibre ayant une masse $M \geq 0$, un volume $V \geq 0$ et une énergie E est décrit par son entropie S qui est une fonction positivement homogène de degré 1 (PH1) et qui vérifie la relation thermodynamique fondamentale en extensif suivante :

$$TdS = -\mu dM + PdV + dE \quad (12.22)$$

avec P , μ et T respectivement la pression, le potentiel chimique et la température du fluide. Après avoir donné la dérivation des équations d'Euler (12.1), on souhaite par le présent travail l'augmenter en ajoutant trois équations sur les fractions massique, volumique et énergétique. Ceci va nous ramener à un système à six équations et sept inconnues incluant la pression du mélange de deux phases. Ainsi, pour le fermer on va se référer à la définition de l'entropie de mélange donnée par :

$$S(\tau, e, \alpha, \varphi, \xi) = \varphi_1 s(\tau_1, e_1) + \varphi_2 s(\tau_2, e_2) \quad (12.23)$$

où s est la loi d'état de van der Waals. On se réfère à la partie I pour plus d'informations à propos de cette loi, sachant que l'on pourrait aussi prendre d'autres lois d'état telles que la loi virial, la loi cubique, la loi de Peng Robinson ou la loi de Soave Redlich Kwong (voir [FM18] et [VB04, DMV05]). Chaque phase i est décrite par la même loi s . Dans la première partie de cette thèse, on a vu que la pression et la température du mélange sont définies par

$$\frac{1}{T(\tau, e, \alpha, \varphi, \xi)} = \frac{\partial S}{\partial e}(\tau, e, \alpha, \varphi, \xi), \quad \forall (\tau, e) \in D_s \text{ et } (\alpha, \varphi, \xi) \in (0, 1)^2 \times \mathbb{R}, \quad (12.24)$$

$$\frac{P(\tau, e, \alpha, \varphi, \xi)}{T(\tau, e, \alpha, \varphi, \xi)} = \frac{\partial S}{\partial \tau}(\tau, e, \alpha, \varphi, \xi), \quad \forall (\tau, e) \in D_s \text{ et } (\alpha, \varphi, \xi) \in (0, 1)^2 \times \mathbb{R}, \quad (12.25)$$

où D_s est le domaine de définition de la loi s . La définition de P et T donnée par les relations (12.24) et (12.25) nous permet d'obtenir une nouvelle propriété sur l'entropie du mélange S qui est la suivante :

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} - P \frac{\partial S}{\partial e} = 0. \quad (12.26)$$

La relation de Gibbs pour l'entropie du mélange S s'exprime comme

$$dS(\tau, e, Y) = \frac{\partial S}{\partial \tau} d\tau + \frac{\partial S}{\partial e} de + \frac{\partial S}{\partial Y} dY, \quad (12.27)$$

où $Y = (\alpha, \varphi, \xi)$ est le vecteur des fractions. Par suite, pour construire le modèle homogène relaxé décrivant le changement de phase liquide-vapeur, on a besoin de connaître $d\tau$, de et dY . D'une manière équivalente, il faut connaître dM , dV , dE et dY où M et V sont respectivement la masse totale et le volume totale du fluide et E est l'énergie totale extensive du fluide. Pour cela, on va s'appuyer sur les travaux [Hur17, GR96] et imposer quelques hypothèses.

Soit (x, t) le couple spatio-temporel dans $\mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}$. On suppose d'abord que la masse totale M du fluide est constante le long des trajectoires. Ceci correspond à la relation suivante :

$$\frac{dM}{dt} = 0. \quad (12.28)$$

De plus, on considère que la variation du volume V du fluide est due à la divergence en espace du champs de vitesse u . Ainsi on obtient :

$$dV = V \nabla_x \cdot u dt. \quad (12.29)$$

En supposant que la variation de la vitesse u suit la première loi de Newton et en considérant juste les forces associées à la pression du mélange P , on obtient

$$d(Mu) = -V \cdot \nabla_x(P)dt. \quad (12.30)$$

Finalement, en supposant que le travail des forces fournies au système est nul avec absence d'énergie échangée sous forme de chaleur, le premier principe de la thermodynamique donne

$$dE = -PdV \quad (12.31)$$

Soit $\rho = \frac{M}{V}$ la densité totale du fluide. En utilisant les relations (12.28)-(12.29), on trouve

$$\frac{d}{dt}(\rho) = -\rho \nabla_x \cdot u. \quad (12.32)$$

Maintenant, en exprimant la dérivée particulaire de la masse volumique ρ , on trouve l'équation de la continuité décrivant la conservation de la masse :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla_x \cdot (\rho u) = 0. \quad (12.33)$$

De la même manière, en utilisant cette fois les relations (12.28)-(12.29)-(12.33), l'équation sur la quantité de mouvement s'établit comme :

$$\frac{d}{dt}(\rho u) = -\nabla_x \cdot P - \rho u \nabla_x \cdot (u). \quad (12.34)$$

Ainsi, en exprimant la dérivée particulaire de la quantité de mouvement, on trouve la deuxième équation du système d'Euler (12.1) qui représente la conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \nabla_x \cdot (\rho u^2 + P) = 0. \quad (12.35)$$

De la même manière, en utilisant les relations (12.28)-(12.29)-(12.31), ainsi qu'en exprimant la dérivée particulaire de ρE , avec $E = \frac{u^2}{2} + e$ où e est l'énergie interne, on trouve

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla_x \cdot (u(\rho E + P)) = 0. \quad (12.36)$$

Maintenant, on introduit le paramètre de relaxation $\varepsilon > 0$ dans le terme source (12.14) pour obtenir

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(\alpha) = \frac{1}{\varepsilon} \alpha(1 - \alpha) \left(\frac{p(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{p(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} \right) := \frac{1}{\varepsilon} Q_\alpha, \\ \frac{d}{dt}(\varphi) = \frac{1}{\varepsilon} \varphi(1 - \varphi) \left(\frac{\mu(\tau_2, e_2)}{T(\tau_2, e_2)} - \frac{\mu(\tau_1, e_1)}{T(\tau_1, e_1)} \right) := \frac{1}{\varepsilon} Q_\varphi, \\ \frac{d}{dt}(\xi) = \frac{1}{\varepsilon} e \left(\frac{1}{T(\tau_1, e_1)} - \frac{1}{T(\tau_2, e_2)} \right) := \frac{1}{\varepsilon} Q_\xi, \end{cases} \quad (12.37)$$

On rappelle que les termes sources $Q_\alpha, Q_\varphi, Q_\xi$ représentent respectivement le déséquilibre mécanique, massique et thermique. Ils sont construits de manière à assurer une structure entropique au sens où ils obéissent à un critère de croissance de l'entropie du mélange S donnée par l'expression (12.15).

On veut maintenant coupler le système dynamique (12.37) à la dynamique du fluide. Considérons alors la première équation du système (12.37). En utilisant la même technique que précédemment et les relations (12.28)-(12.29), on trouve

$$\frac{d}{dt}(\rho \alpha) = \rho \frac{Q_\alpha}{\varepsilon} - \alpha \rho \nabla_x \cdot u, \quad (12.38)$$

qui se réécrit sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\alpha) + \nabla_x \cdot (\rho\alpha u) = \rho \frac{Q_\alpha}{\varepsilon}. \quad (12.39)$$

De la même manière, en considérant la deuxième équation du système dynamique (12.37) et les relations (12.28)-(12.29)-(12.31), on trouve les équations de relaxation sur la fraction massique φ et la fraction énergétique ξ données par

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) + \nabla_x \cdot (\rho\varphi u) = \rho \frac{Q_\varphi}{\varepsilon}. \quad (12.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\xi) + \nabla_x \cdot (\rho\xi u) = \rho \frac{Q_\xi}{\varepsilon}. \quad (12.41)$$

En combinant alors les équations (12.33)-(12.34)-(12.36)-(12.39)-(12.40)-(12.41), on obtient le système à 6 équations non isotherme en une dimension d'espace suivant

$$\begin{cases} \partial_t(\rho) + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\rho\alpha) + \partial_x(\rho\alpha u) = \frac{1}{\varepsilon} \rho Q_\alpha, \\ \partial_t(\rho\varphi) + \partial_x(\rho\varphi u) = \frac{1}{\varepsilon} \rho Q_\varphi, \\ \partial_t(\rho\xi) + \partial_x(\rho\xi u) = \frac{1}{\varepsilon} \rho Q_\xi, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + P) = 0, \\ \partial_t(\rho E) + \partial_x(\rho u E + u P) = 0. \end{cases} \quad (12.42)$$

On peut résumer les hypothèses faites ci-dessus pour construire le modèle (12.42). On suppose que la densité ρ , la vitesse u et l'énergie total $E = \frac{1}{2}u^2 + e$ du mélange répondent aux principes de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. De plus, on suppose qu'il n'y a pas de transfert mécanique, ni thermique, ni massique entre phases en absence de transition de phase. Cela signifie que les fractions sont parfaitement convectives avec le flux.

12.2.2 Potentiels de mélanges thermodynamiques

Dans le paragraphe précédent, on a défini la pression du mélange et la température du mélange comme étant les dérivées partielles de l'entropie du mélange S par rapport au volume spécifique τ et l'énergie interne e respectivement. Ainsi la pression du mélange P s'exprime par

$$P = T \frac{\partial S}{\partial \tau} = T\varphi \frac{\partial s}{\partial \tau} \left(\frac{\alpha\tau}{\varphi}, \frac{\xi e}{\varphi} \right) + T(1-\varphi) \frac{\partial s}{\partial \tau} \left(\frac{(1-\alpha)\tau}{1-\varphi}, \frac{(1-\xi)e}{1-\varphi} \right) \quad (12.43)$$

$$= \frac{T\alpha}{T_1} P_1 + \frac{(1-\alpha)T}{T_2} P_2, \quad (12.44)$$

où $P_i = p(\tau_i, e_i)$, et $T_i = T(\tau_i, e_i)$ sont la pression et la température de chaque phase i respectivement, définies par :

$$T_i = \frac{\partial s}{\partial e}(\tau_i, e_i), \quad P_i = T_i \frac{\partial s}{\partial \tau}(\tau_i, e_i). \quad (12.45)$$

On rappelle que les volumes et énergies spécifiques de chaque phase s'expriment comme des fonctions $(\alpha, \varphi, \xi, \tau, e)$ selon (12.12). En adoptant le même calcul, on peut obtenir la forme explicite suivante pour la température du mélange T :

$$\frac{1}{T} = \frac{\xi}{T_1} + \frac{1-\xi}{T_2}. \quad (12.46)$$

12.3 Propriétés du modèle de relaxation homogène

Dans cette partie, on étudie l'hyperbolicité du modèle homogène associé au système (12.42), donné par

$$\begin{cases} \partial_t(\rho) + \partial_x(\rho u) = 0, \\ \partial_t(\rho\alpha) + \partial_x(\rho u\alpha) = 0, \\ \partial_t(\rho\varphi) + \partial_x(\rho u\varphi) = 0, \\ \partial_t(\rho\xi) + \partial_x(\rho u\xi) = 0, \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + P) = 0, \\ \partial_t(\rho E) + \partial_x(\rho u E + u P) = 0. \end{cases} \quad (12.47)$$

Proposition 78. *L'entropie du mélange S défini par l'expression (12.23) satisfait la relation d'advection suivante*

$$\partial_t S + u \partial_x S = 0. \quad (12.48)$$

Démonstration. Soit $(\rho, \rho\alpha, \rho\varphi, \rho\xi, \rho u, \rho E)$ une solution régulière du système (12.47), alors on a

$$\begin{aligned} \partial_t \tau + u \partial_x \tau - \tau \partial_x u &= 0, \\ \partial_t \alpha + u \partial_x \alpha &= 0, \\ \partial_t \varphi + u \partial_x \varphi &= 0, \\ \partial_t \xi + u \partial_x \xi &= 0, \\ \partial_t u + u \partial_x u + \tau \partial_x P &= 0, \\ \partial_t e + u \partial_x e + P \tau \partial_x u &= 0. \end{aligned}$$

Comme S est une fonction de $(\tau, e, \alpha, \varphi, \xi)$, on obtient

$$\begin{aligned} \partial_t S &= \frac{\partial S}{\partial \tau} \partial_t \tau + \frac{\partial S}{\partial e} \partial_t e + \frac{\partial S}{\partial \alpha} \partial_t \alpha + \frac{\partial S}{\partial \varphi} \partial_t \varphi + \frac{\partial S}{\partial \xi} \partial_t \xi \\ &= \partial_x u \left(\tau \frac{\partial S}{\partial \tau} - \tau P \frac{\partial S}{\partial e} \right) - u \partial_x S. \end{aligned}$$

Or, l'entropie S satisfait la relation fondamentale (12.27), par suite

$$\partial_t S = -u \partial_x S,$$

ceci assure l'advection de l'entropie du mélange S avec la vitesse u . □

12.3.1 Hyperbolicité

Afin d'étudier l'hyperbolicité du système (12.47), il faut le réécrire sous la forme quasi-linéaire

$$\partial_t w + A(w) \partial_x w = 0, \quad (12.49)$$

avec w le vecteur des variables primitives donné par $w = (\rho, \alpha, \varphi, \xi, u, e)^t$, et $A(w)$ est la matrice définie par

$$A(w) = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 & 0 & \rho & 0 \\ 0 & u & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u & 0 & 0 \\ \frac{\partial_\rho P}{\rho} & \frac{\partial_\alpha P}{\rho} & \frac{\partial_\varphi P}{\rho} & \frac{\partial_\xi P}{\rho} & u & \frac{\partial_e P}{\rho} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{P}{\rho} & u \end{pmatrix}. \quad (12.50)$$

On passe maintenant à la détermination des valeurs propres du système homogène (12.47). L'équation caractéristique de la matrice ci-dessus $A(w)$, s'établit comme suit :

$$\begin{aligned} |A(w) - \lambda I| &= (u - \lambda)^4 \left((u - \lambda)^2 - \frac{P}{\rho^2} \partial_e P - \partial_\rho P \right) \\ &= (u - \lambda)^4 (u - \lambda - c)(u - \lambda + c), \end{aligned}$$

où c est la vitesse du son du système homogène (12.47) donnée par

$$c^2 = \frac{P}{\rho^2} \partial_e P + \partial_\rho P. \quad (12.51)$$

On obtient donc trois valeurs propres distinctes pour la matrice $A(w)$ données par

$$\lambda_1(w) = u - c, \quad \lambda_2(w) = \lambda_3(w) = \lambda_4(w) = \lambda_5(w) = u, \quad \lambda_6(w) = u + c. \quad (12.52)$$

Ainsi, le système est hyperbolique si et seulement si le terme à droite dans l'expression (12.51) est positif. Dans le but d'étudier la structure des ondes associées aux valeurs propres $\lambda_i(w)$, on détermine les vecteurs propres droits $r_i(w)$.

Les vecteurs propres à droite $r_i(w)$, $i = 1, \dots, 6$ associés respectivement aux valeurs propres $\lambda_i(w)$, $i = 1, \dots, 6$, données par l'expression (12.52) c'est à dire les vecteurs vérifiant $A(w)r_i(w) = \lambda_i(w)r_i(w)$ peuvent être choisis comme :

$$\begin{aligned} r_1(w) &= \begin{pmatrix} \frac{-\rho}{c} \\ \frac{c}{0} \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -P \\ \frac{1}{\rho c} \end{pmatrix}, r_2(w) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\frac{\partial_\rho P}{\partial_e P} \\ 0 \end{pmatrix}, r_3(w) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\frac{\partial_e P}{\partial_\xi P} \\ \frac{\partial_\xi P}{0} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, r_4(w) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -\frac{\partial_\varphi P}{\partial_\xi P} \\ \frac{\partial_\xi P}{0} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ r_5(w) &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -\frac{\partial_\rho P}{\partial_\xi P} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, r_6(w) = \begin{pmatrix} \frac{\rho}{c} \\ \frac{c}{0} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -P \\ \frac{1}{\rho c} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

On exprime maintenant la vitesse du son du système (12.47) en fonction des autres potentiels. Dans l'expression (12.51), on retrouve la définition de la vitesse du son énoncée dans [LeV92]. Elle est définie comme étant la dérivée de la pression par rapport à la densité à entropie constante.

Proposition 79. *La vitesse du son c du système (12.47), en fonction du vecteur $w = (\tau, \alpha, \varphi, \xi, e)^t$, vérifie*

$$\begin{aligned} \frac{-c^2}{T\tau^2} &= \left[\left(\frac{1}{\varphi} (-\alpha, P\xi) \cdot (H(s)|_1) \cdot \begin{pmatrix} -\alpha \\ P\xi \end{pmatrix} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{1-\varphi} (-(1-\alpha), P(1-\xi)) \cdot (H(s)|_2) \cdot \begin{pmatrix} -(1-\alpha) \\ P(1-\xi) \end{pmatrix} \right) \right], \end{aligned} \quad (12.53)$$

où $H(s)|_i$, $i = 1, 2$ est la matrice Hessienne de l'entropie s pour chaque phase i est définie par :

$$H(s)|_i = \begin{pmatrix} \partial_\tau^2 s(\tau_i, e_i) & \partial_\tau \partial_e s(\tau_i, e_i) \\ \partial_e \partial_\tau s(\tau_i, e_i) & \partial_e^2 s(\tau_i, e_i) \end{pmatrix}. \quad (12.54)$$

$$\text{Son gradient par rapport à } w \text{ est } \nabla_w c = \frac{-1}{2c\rho^2} \begin{pmatrix} 2c\rho^2 - \rho^2(\partial_\tau^2 P - \partial_\tau P \partial_e P - P \partial_\tau \partial_e P) \\ \partial_\alpha \partial_\tau P - \partial_\alpha P \partial_e P - P \partial_\alpha \partial_e P \\ \partial_\varphi \partial_\tau P - \partial_\varphi P \partial_e P - P \partial_\varphi \partial_e P \\ \partial_\xi \partial_\tau P - \partial_\xi P \partial_e P - P \partial_\xi \partial_e P \\ \partial_e \partial_\tau P - (\partial_e P)^2 - P \partial_e^2 P \end{pmatrix}.$$

Démonstration. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la vitesse du son c du système (12.47) est définie comme

$$\frac{c^2}{\tau^2} = -\frac{\partial}{\partial \tau} P + P \frac{\partial}{\partial e} P, \quad (12.55)$$

Selon la formule (12.44), la pression du mélange P est liée à la température du mélange T par la relation suivante :

$$\frac{P}{T} = \frac{\alpha P_1}{T_1} + \frac{(1-\alpha)P_2}{T_2}.$$

Ainsi, en dérivant l'expression précédente par rapport à τ on obtient :

$$\frac{1}{T} \partial_\tau P + P \partial_\tau \left(\frac{1}{T} \right) = \partial_\tau \left(\frac{\alpha P_1}{T_1} + \frac{(1-\alpha)P_2}{T_2} \right).$$

Donc,

$$\frac{\partial}{\partial \tau} P = T \left(\partial_\tau \left(\frac{\alpha P_1}{T_1} + \frac{(1-\alpha)P_2}{T_2} \right) \right) - PT \partial_\tau \left(\frac{1}{T} \right).$$

De manière similaire, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial e} P = T \frac{\partial}{\partial e} \left(\alpha_1 \frac{P_1}{T_1} + \alpha_2 \frac{P_2}{T_2} \right) - \frac{\partial}{\partial e} \left(\frac{1}{T} \right) PT.$$

Pour conclure, il suffit juste de calculer

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\alpha_1 \frac{P_1}{T_1} + \alpha_2 \frac{P_2}{T_2} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1}{T} \right), \quad \frac{\partial}{\partial e} \left(\alpha_1 \frac{P_1}{T_1} + \alpha_2 \frac{P_2}{T_2} \right) \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial e} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Maintenant, en utilisant les expressions de la pression P_i et de la température T_i , pour $i = 1, 2$, données par la relation (12.45) on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\alpha \frac{P_1}{T_1} + (1-\alpha) \frac{P_2}{T_2} \right) = \frac{\alpha^2}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau^2}(\tau_1, e_1) + \frac{(1-\alpha)^2}{(1-\varphi)} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau^2}(\tau_2, e_2), \\ \frac{\partial}{\partial e} \left(\alpha \frac{P_1}{T_1} + (1-\alpha) \frac{P_2}{T_2} \right) = \frac{\alpha \xi}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial \tau}(\tau_1, e_1) + \frac{(1-\alpha)(1-\xi)}{(1-\varphi)} \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial \tau}(\tau_2, e_2), \\ \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{1}{T} = \frac{\alpha \xi}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau \partial e}(\tau_1, e_1) + \frac{(1-\alpha)(1-\xi)}{(1-\varphi)} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau \partial e}(\tau_2, e_2), \\ \frac{\partial}{\partial e} \frac{1}{T} = \frac{\xi^2}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial e^2}(\tau_1, e_1) + \frac{(1-\xi)^2}{(1-\varphi)} \frac{\partial^2 s}{\partial e^2}(\tau_2, e_2). \end{cases}$$

Par suite,

$$\begin{aligned} -\frac{c^2}{T\tau^2} &= \left(\frac{\alpha^2}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau^2}(\tau_1, e_1) - P \frac{\alpha \xi}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau \partial e}(\tau_1, e_1) - \frac{\alpha \xi}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial \tau}(\tau_1, e_1) P + \frac{\xi^2}{\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial e^2}(\tau_1, e_1) P^2 \right) \\ &+ \left(\frac{(1-\alpha)^2}{1-\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau^2}(\tau_2, e_2) - P \frac{(1-\alpha)(1-\xi)}{1-\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial \tau \partial e}(\tau_2, e_2) - \frac{(1-\alpha)(1-\xi)}{1-\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial \tau}(\tau_2, e_2) P \right. \\ &\left. + \frac{(1-\xi)^2}{1-\varphi} \frac{\partial^2 s}{\partial e^2}(\tau_2, e_2) P^2 \right). \end{aligned}$$

Pour l'expression de $\nabla_w c$, on détaille simplement $\partial_\rho c$ et les autres termes sont similaires. En dérivant par rapport à ρ l'expression de la vitesse du son donnée par la relation (12.51), on obtient

$$\begin{aligned} 2c\partial_\rho c &= \partial_\rho \left(\frac{-1}{\rho^2} (\partial_\tau P - P\partial_e P) \right) \\ &= \frac{-2c^2}{\rho} - \frac{-1}{\rho^2} \left(\frac{-1}{\tau^2} \partial_\tau^2 P - \frac{1}{\tau^2} \partial_\tau P - \frac{1}{\tau^2} P\partial_{\tau e} P \right). \end{aligned}$$

□

Remarque 27. On a vu dans la partie précédente que le système est hyperbolique si et seulement si le terme à droite dans l'expression (12.51) est positif. D'après l'expression équivalente trouvée dans la proposition ci-dessus, on peut dire que si les matrices hessiennes $H(s)|_i$ $i = 1, 2$, données par l'expression (12.54), sont des matrices définies négatives (cas où l'entropie s est strictement concave au point (τ_i, e_i) pour $i = 1, 2$) et la température T est positive, alors la valeur de c^2 est positive et le système (12.47) est hyperbolique.

12.3.2 Structure des ondes

Dans cette partie, on étudie la structure des ondes. Étudions d'abord les champs caractéristiques associés aux ondes de vitesse $\lambda_1(w) = u - c$ et $\lambda_6(w) = u + c$.

Proposition 80. *Les champs caractéristiques associés aux ondes de vitesse $\lambda_1(w)$ et $\lambda_6(w)$ sont vraiment non linéaires, ceci signifie qu'ils vérifient $\nabla_w \lambda_i(w) \cdot r_i(w) \neq 0$ avec $i = 1, 6$ pour tout vecteur admissible $w = (\rho, \alpha, \varphi, \xi, e)^t$ vérifiant c^2 positive.*

Démonstration. Considérons l'onde associée à la valeur propre $\lambda_1(w) = u - c$. On a

$$\begin{aligned} \nabla_w \lambda_1(w) \cdot r_1(w) &= (-\partial_\rho c \quad -\partial_\alpha c \quad -\partial_\varphi c \quad -\partial_\xi c \quad 1 \quad -\partial_e c) \cdot \begin{pmatrix} -\rho \\ c \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -P \\ \rho c \end{pmatrix} \\ &= \frac{\rho \partial_\rho c}{c} + \frac{\partial_e c P}{\rho c} + 1. \end{aligned}$$

Ainsi, $\nabla_w \lambda_1(w) \cdot r_1(w) \neq 0$ si et seulement si la relation suivante est satisfaite

$$\rho^2 \partial_\rho c + P \partial_e c \neq -\rho c. \quad (12.56)$$

Donc, en utilisant l'expression de $\partial_\rho c$ et $\partial_e c$ données par le lemme 79, on obtient

$$\begin{aligned} \rho^2 \partial_\rho c + P \partial_e c &= -c\rho + \frac{\rho^2}{2c} \partial_\tau^2 P - \frac{+\rho^2}{2c} \partial_\tau P \partial_e P + \left(\frac{-\rho^2}{2c} - \frac{1}{2\rho^2 c} \right) P \partial_\tau \partial_e P \\ &\quad + \frac{P}{2\rho^2 c} (\partial_e P)^2 + \frac{P^2}{2\rho^2 c} \partial^2 e P. \end{aligned}$$

Par suite, $\nabla_w \lambda_1(w) \cdot r_1(w) \neq 0$ si et seulement si

$$\frac{\rho^2}{2c} \partial_\tau^2 P - \frac{+\rho^2}{2c} \partial_\tau P \partial_e P + \left(\frac{-\rho^2}{2c} - \frac{1}{2\rho^2} \right) P \partial_\tau \partial_e P + \frac{P}{2\rho^2 c} (\partial_e P)^2 + \frac{P^2}{2\rho^2 c} \partial^2 e P \neq 0,$$

qui est vraie si l'hypothèse d'hyperbolicité est vérifiée. □

Revenons maintenant à la détermination de la nature des champs caractéristiques associés aux ondes de vitesse u .

Proposition 81. *Les champs caractéristiques associés aux ondes de vitesse $\lambda_2(w)$, $\lambda_3(w)$, $\lambda_4(w)$, $\lambda_5(w)$ sont linéairement dégénérés. Cela signifie qu'ils vérifient $\nabla_w \lambda_i(w) \cdot r_i(w) = 0$ avec $i = 2, 3, 4, 5$ pour le vecteur de variables admissibles w donné par $(\rho, \alpha, \varphi, \xi, e)$ et vérifiant c^2 positive.*

Démonstration. L'expression des valeurs propres donnée dans (12.52), permet d'avoir la relation suivante

$$\nabla_w \lambda_i(w) \cdot r_i(w) = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0) \cdot r_i(w), \text{ pour } i = \{2, 3, 4, 5\}.$$

En utilisant l'expression des vecteurs propres de droite, on obtient que $\nabla_w \lambda_i(w) \cdot r_i(w) = 0$ pour $i = \{2, 3, 4, 5\}$. \square

Proposition 82. *Les invariants de Riemann associés à l'onde de vitesse u sont*

$$I_{u1} = u, \quad I_{u2} = P.$$

De plus, les fractions volumiques, massiques et énergétiques sont des invariants de Riemann associés à l'onde de vitesse $u \pm c$

$$I_{c1} = \alpha, \quad I_{c2} = \varphi, \quad I_{c3} = \xi.$$

Démonstration. A partir de cette dernière proposition, nous savons que le champ associé à la vitesse u est linéairement dégénéré, alors u est évidemment un invariant de Riemann pour cette onde. De plus, il est facile de vérifier que

$$\nabla_w P(w) \cdot r_i(w) = 0, \quad \text{pour } i = \{2, 3, 4, 5\}.$$

D'autre part, les fractions massique volumique et énergétique satisfont

$$\nabla_w \alpha \cdot r_i(w) = 0, \quad \nabla_w \varphi \cdot r_i(w) = 0, \quad \nabla_w \xi \cdot r_i(w) = 0, \quad \text{pour } i = \{1, 6\}.$$

\square

12.4 Approximation numérique

Afin de traiter les termes sources du modèle (12.42), on utilise aussi comme au chapitre précédent l'approche de splitting. Pour cela on écrit le problème de Cauchy associé au modèle en étude (12.42) sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x F(w) = S(w), \\ w(t = 0, x) = w_0(x), \forall x \in \mathbb{R}, \end{cases} \quad (12.57)$$

avec

$$w = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho\alpha \\ \rho\varphi \\ \rho\xi \\ \rho u \\ \rho E \end{pmatrix}, \quad F(w) = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho\alpha u \\ \rho\varphi u \\ \rho\xi u \\ \rho u^2 + P \\ \rho u E + uP \end{pmatrix}, \quad S(w) = \frac{1}{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 \\ \rho Q_\alpha \\ \rho Q_\varphi \\ \rho Q_\xi \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (12.58)$$

avec Q_α , Q_φ et Q_ξ sont les termes sources donnés par les relations (12.37) et ε est le paramètre de relaxation.

Technique de splitting. Soit w^n l'approximation volume fini à l'instant $t^n = n\Delta t$, $n \in \mathbb{N}$. On veut approcher la solution w^{n+1} du problème de Cauchy

$$\begin{cases} \partial_t w + \partial_x F(w) = S(w), t \in (t^n, t^{n+1}), x \in \mathbb{R} \\ w(t^n, x) = w^n(x), \forall x \in \mathbb{R}. \end{cases} \quad (12.59)$$

La technique de splitting repose sur deux étapes. On suppose qu'on connaît $(w_i^n)_{i \in \mathbb{Z}}$ à l'instant t^n , $\forall i \in \mathbb{Z}$. On veut faire évoluer la solution approchée de la date t^n à la date t^{n+1} . On traite d'abord la partie convective sur l'intervalle $(t^n, t^{n+1,-})$ puis on traite la relaxation sur l'intervalle $(t^{n+1,-}, t^{n+1})$. Voir le chapitre précédent pour plus de détails.

Schéma numérique pour la partie convective. On présente dans cette partie le schéma numérique utilisé pour traiter la partie convective. On travaille avec un schéma volume fini

$$\Delta x(w_i^{n+1} - w_i^n) + \Delta t(F_{i+\frac{1}{2}}^n - F_{i-\frac{1}{2}}^n) = 0, \quad (12.60)$$

avec $F_{i+\frac{1}{2}}^n$. Pour définir $F_{i+\frac{1}{2}}^n$, on utilise le schéma HLLC [Tor13] décrit en chapitre précédent pour tous les cas tests réalisés dans la suite. On rappelle que le pas de temps satisfait la condition CFL

$$\frac{\Delta t}{\Delta x} |\lambda_{\max}| \leq 1, \quad (12.61)$$

avec $|\lambda_{\max}|$ est la vitesse d'onde maximale calculée sur chaque cellule du maillage.

Traitement de termes sources. Une fois adapté le schéma HLLC pour la partie convective, on obtient la solution admissible $w^{n+1,-} = (\rho^{n+1,-}, \alpha^{n+1,-}, \varphi^{n+1,-}, (\rho u)^{n+1,-})^t$ qui est maintenant la condition initiale pour cette étape. Il suffit de résoudre le système

$$\begin{cases} \dot{\rho} = 0, \\ \dot{\alpha} = \frac{1}{\varepsilon} Q_\alpha, \\ \dot{\varphi} = \frac{1}{\varepsilon} Q_\varphi, \\ \dot{\xi} = \frac{1}{\varepsilon} Q_\xi, \\ \dot{\rho} u = 0, \\ \dot{\rho} E = 0 \end{cases} \quad (12.62)$$

Pour cela, on utilise une méthode d'Euler explicite pour intégrer le terme source.

12.4.1 Résultats numériques

On présente dans cette partie quelques cas tests qui illustrent numériquement le comportement du modèle (12.42) pour décrire la transition de phase et les états métastables. On travaille avec la loi d'état de van der Waals. On reprend les formes explicites de la pression, température et potentiel chimique de cette loi

$$\begin{aligned} p(\tau, e) &= \frac{R}{C_v(\tau - b)} \left(e + \frac{a}{\tau} \right) - \frac{a}{\tau^2}, \\ T(\tau, e) &= \frac{\left(e + \frac{a}{\tau} \right)}{C_v}, \\ \mu(\tau, e) &= \frac{R\tau}{C_v(\tau - b)} \left(e + \frac{a}{\tau} \right) - \frac{a}{\tau} - \frac{e + \frac{a}{\tau}}{C_v} s(\tau, e) + e, \end{aligned} \quad (12.63)$$

où a, b, R et C_v sont les constantes relatives à la loi d'état de van der Waals qui prennent les valeurs suivantes pour tous nos cas tests

$$a = 0.544, \quad b = 0.005, \quad R = 8.314, \quad \text{et } C_v = 3.1. \quad (12.64)$$

On prend les cas tests avec des conditions initiales constantes de la forme

$$w(t = 0, x) = w_0(x) = \begin{cases} w_L, & \text{si } x \leq 0 \\ w_R, & \text{si } x > 0, \end{cases} \quad (12.65)$$

avec w_L et w_R sont respectivement l'état gauche et droit du problème de Riemann. Pour tous les cas tests réalisés, on prend le domaine borné $[0, 1]$, avec un maillage uniforme formé de 10000 cellules et on adapte les conditions de Neumann sur les bords $x = 0$ et $x = 1$.

Les résultats numériques présentés ci-dessous sont encore prospectifs.

1. **Interaction liquide-vapeur stables.** On prend un état gauche w_L dans la phase vapeur stable correspondant à $(\tau_L, e_L) \in Z_s$ et un état droit w_R différent dans l'autre phase pure stable $(\tau_R, e_R) \in Z_s$ avec Z_s donnée par l'expression (12.9). Pour ce cas test, on prend les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} \rho_L &= 20, \alpha_L = 0.789, \varphi_L = 0.789, \xi_L = 0.789, u_L = 0, e_L = 4, \\ \rho_R &= 73.126677343, \alpha_R = 0.52, \varphi_R = 0.52, \xi_R = 0.52, u_R = 0, e_R = -28.2778. \end{aligned} \quad (12.66)$$

On prend un temps final $t = 0.03s$ et la valeur $\varepsilon = 10^{-2}$. Le temps final est petit car rapidement, les masses volumiques $\rho_i, i = 1, 2$ perdent leur positivité. On observe d'abord d'après la figure 12.2, que le profil des fractions massique φ , volumique α et énergétique ξ part d'une même valeur pour les trois fractions égale à 0.8 et finit par rejoindre une même valeur aussi pour les trois fractions égale à 0.52 ce qui n'est pas exactement identique avec les données initiales gauche et droite des fractions comme le cas des autres solutions. Ceci est lié au fait qu'un état d'équilibre de phase pure est caractérisé par l'égalité de ces trois fractions. On observe une discontinuité au niveau de l'interface pour $x = 0.5$ sur le profil de la densité ρ , l'énergie e , les fractions massique φ , volumique α , énergétique ξ et aussi sur la température T et la vitesse u . La pression a tendance à avoir une même valeur constante entre $x = 0.4$ et $x = 0.6$. On a réalisé ce test pour d'autres valeurs de ε plus petites que 10^{-2} mais on a obtenu des résultats qui correspondent à des valeurs négatives des volumes spécifiques $\tau_i, i = 1, 2$, ce que l'on ne veut pas.

2. **Perturbation d'un état métastable par une double détente.** Ce test consiste à prendre un état de vapeur métastable $(\tau, e) \in Z_m$, domaine métastable défini par l'expression (12.11), soumis à deux ondes de détente allant en sens opposé.

$$\begin{aligned} \rho_L &= 3.33333, \alpha_L = 0.857, \varphi_L = 0.857, \xi_L = 0.857, u_L = -0.3, e_L = 0.3, \\ \rho_R &= 3.33333, \alpha_R = 0.857, \varphi_R = 0.857, \xi_R = 0.857, u_R = 0.3, e_R = 0.3. \end{aligned} \quad (12.67)$$

On prend un temps final $t = 0.1s$, et une valeur pour le paramètre de relaxation $\varepsilon = 10^{-2}$. La double détente engendre une dépression et une baisse de la température au sein de la vapeur. On observe sur la figure 12.3 que les fractions massique φ , volumique α et énergétique ξ ont le même comportement et atteignent en $x = 0.5$ la valeur 0.8665. On note qu'abaisser la valeur du paramètre ε induit une perte de positivité dans les masses volumiques $\rho_i, i = 1, 2$.

3. **Perturbation acoustique d'un état métastable.** Ce test consiste à prendre le même état métastable que précédemment et à lui subir une compression de vitesse. Les valeurs initiales pour ce cas test sont

$$\begin{aligned} \rho_L &= 3.33333, \alpha_L = 0.8, \varphi_L = 0.3, \xi_L = 0.9, u_L = 0.4, e_L = 0.3, \\ \rho_R &= 3.33333, \alpha_R = 0.8, \varphi_R = 0.3, \xi_R = 0.9, u_R = 0, e_R = 0.3. \end{aligned} \quad (12.68)$$

On prend un temps final $t = 0.1s$, et une valeur pour le paramètre de relaxation $\varepsilon = 10^{-2}$. La perturbation de vitesse laisse engendrer une compression et une augmentation de la température au sein de la vapeur. On observe sur la figure 12.4 que les fractions massique φ , volumique α et énergétique ξ ont le même comportement et atteignent en $x = 0.5$ la valeur 0.815. Aussi, abaisser la valeur du paramètre ε induit une perte de positivité dans les masses volumiques $\rho_i, i = 1, 2$.

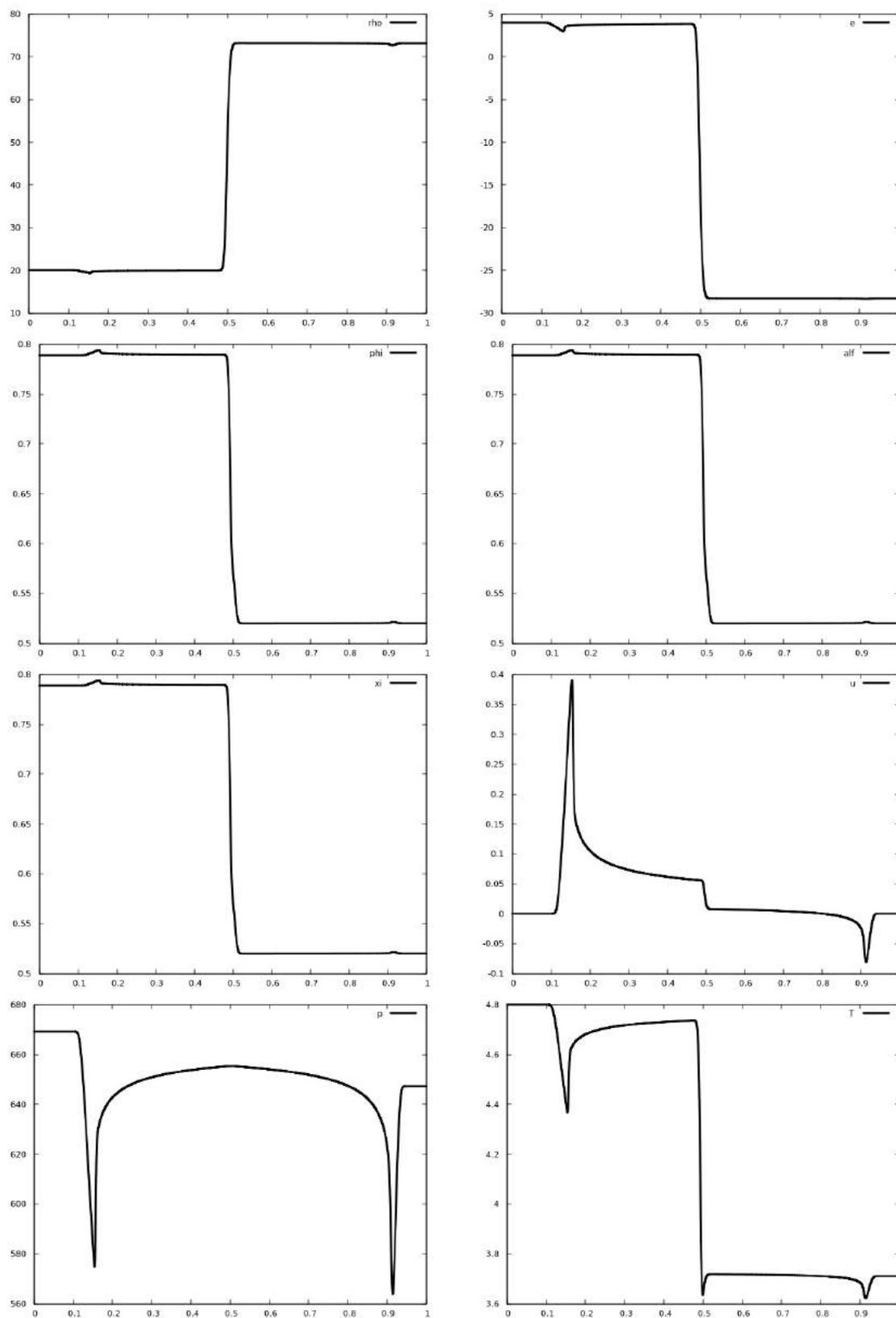


FIGURE 12.2 – Système non isotherme en $r = (\alpha, \varphi, \xi)$. Illustration numérique pour une interaction liquide-vapeur stables. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'énergie e , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la fraction énergétique ξ , la vitesse u , la pression du mélange P et la température du mélange T . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $t = 0.03s$ et pour $\varepsilon = 10^{-2}$.

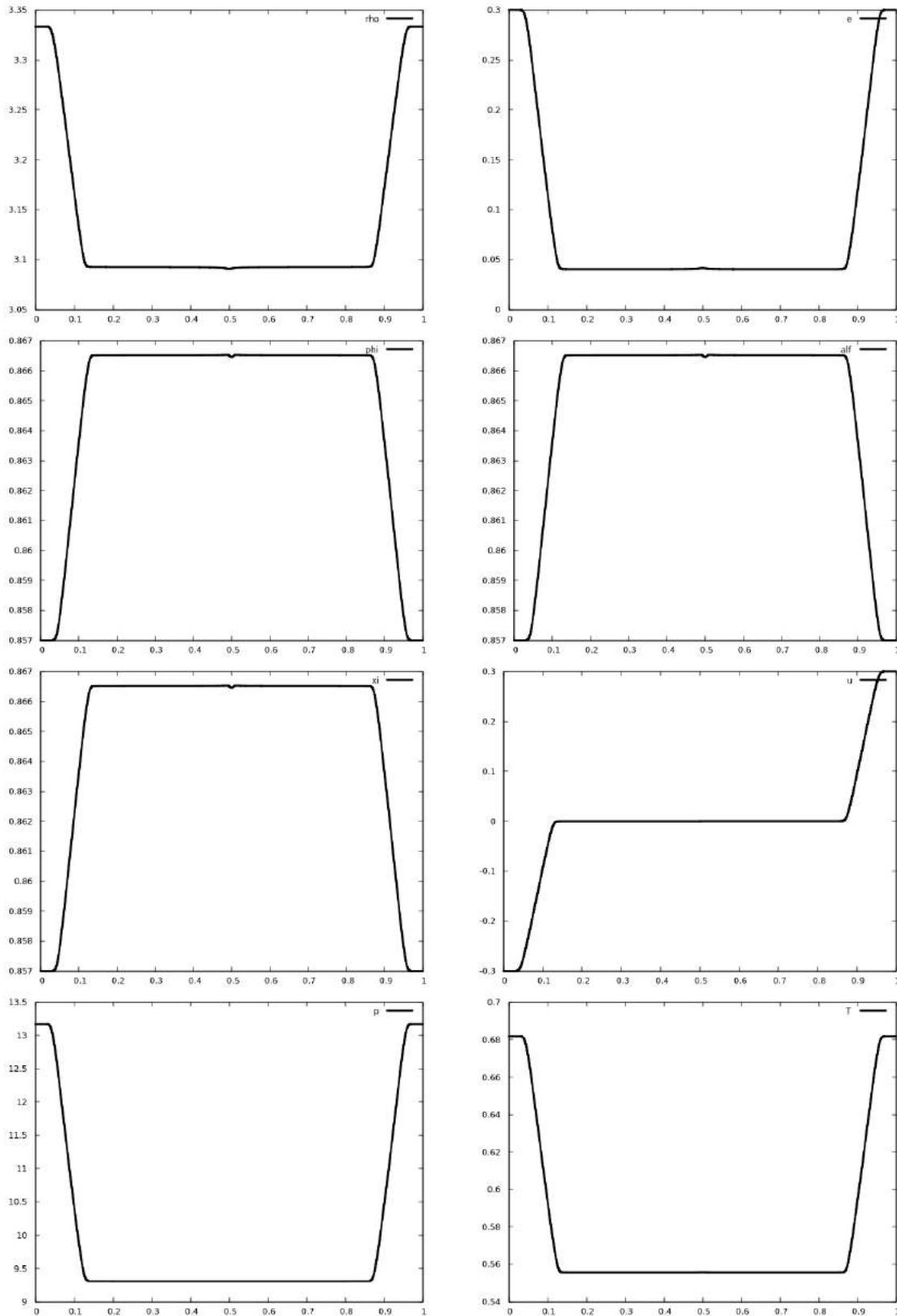


FIGURE 12.3 – Système non isotherme en $r = (\alpha, \varphi, \xi)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'énergie e , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la fraction énergétique ξ , la vitesse u , la pression du mélange P et la température du mélange T . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $t = 0.1s$ et pour $\varepsilon = 10^{-2}$.

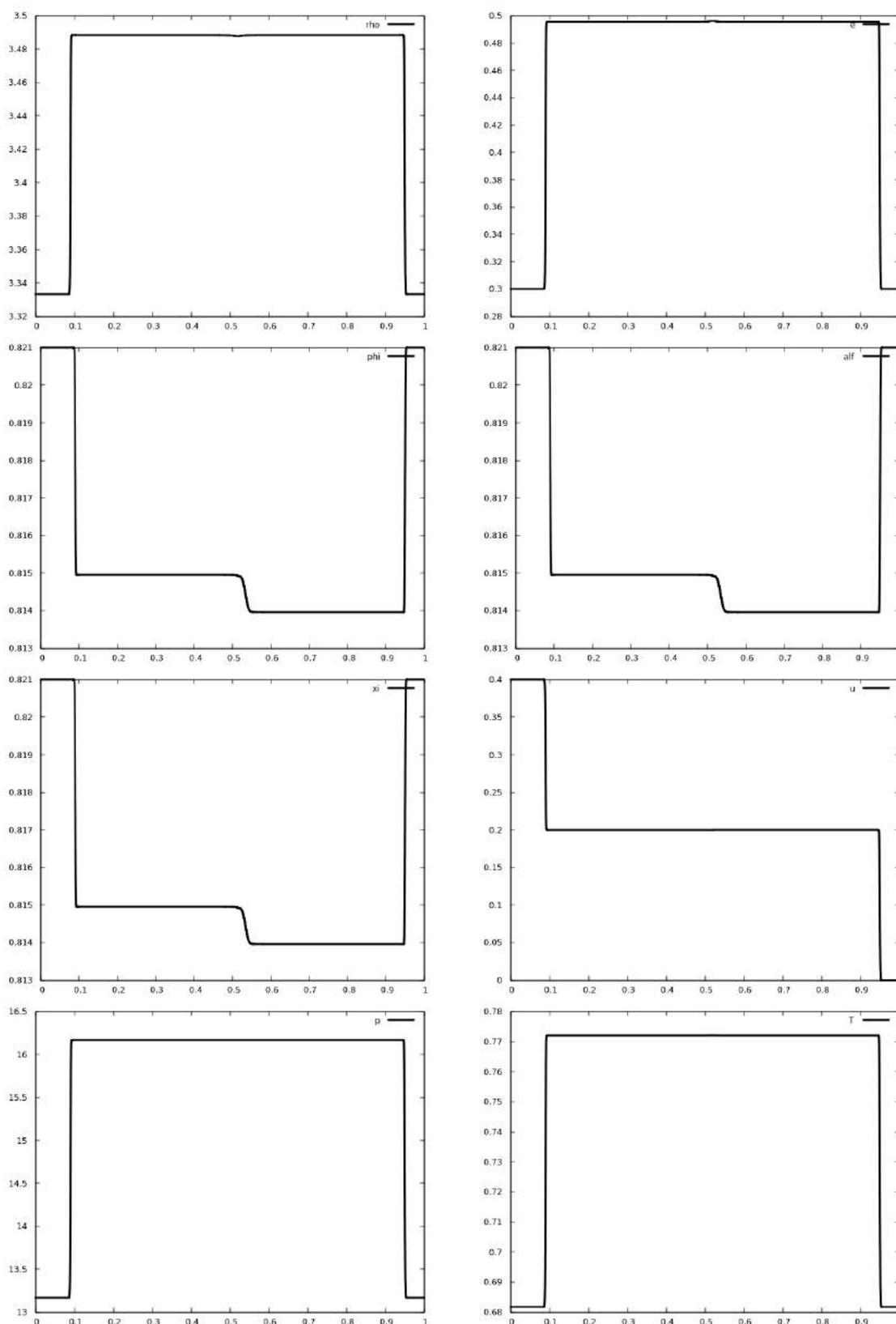


FIGURE 12.4 – Système non isotherme en $r = (\alpha, \varphi, \xi)$. Illustration numérique pour une perturbation acoustique d'un état métastable. Il s'agit d'une compression de vitesse. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'énergie e , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la fraction énergétique ξ , la vitesse u , la pression du mélange P et la température du mélange T . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $t = 0.1s$ et pour $\varepsilon = 10^{-2}$.

12.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a couplé le système dynamique en fractions non isotherme construits dans la partie I avec la dynamique du fluide. D'abord, on a illustré la dérivation du modèle en partant du principe de conservation de la masse totale, en considérant que la variation du volume total est liée à la divergence en espace du champ de vitesse et en s'appuyant sur la première loi de Newton. Ensuite, on a construit un système hyperbolique de relaxation avec des termes sources dérivant du système dynamique (12.37) avec un temps de relaxation $\varepsilon > 0$ qui nous permet le retour à l'équilibre thermodynamique. Après avoir explicité la température du mélange T et la pression du mélange, on a étudié l'hyperbolicité du système homogène non isotherme en fractions (12.42) et on a présenté la forme explicite de la vitesse du son c . Numériquement, on a travaillé avec un HLLC de type volume fini pour la partie convective avec la technique de Splitting en temps pour les termes sources en utilisant la méthode d'Euler explicite. On a effectué quelques cas tests pour illustrer le phénomène de la transition et le comportement des solutions pour une perturbation d'un état métastable. On a pris des cas tests en s'inspirant de ceux pris dans le chapitre précédent et ceux proposés dans [JM16]. On a rencontré finalement une difficulté au niveau d'illustrer le comportement de la solution pour divers valeurs du paramètre de relaxation ε . Ceci est dû au fait que le terme source en $r = (\alpha, \varphi, \xi)$ ne préserve pas la positivité des masses volumiques et par suite ne garantit pas la stabilité du système. C'est pourquoi on est contraint d'utiliser un paramètre de relaxation assez grand. Plusieurs pistes sont envisagées pour améliorer et définir ces résultats. Dans l'immédiat, on souhaite :

- ★ Améliorer l'approximation du terme source de relaxation dans l'approche par splitting (éventuellement en utilisant une méthode RK4 ou BDF).
- ★ Exhiber un test illustrant la métastabilité au sens de Landau et Lifshitz, par exemple une perturbation acoustique d'un état liquide surchauffé.

Conclusion de la partie II

Dans cette partie, on s'est intéressé au couplage des résultats de la thermodynamique obtenus en partie I, avec la dynamique des fluides. Dans le chapitre 9, on a traité le problème de Riemann d'un système de transition de phase isotherme appelé p -système et couplé avec la correction de Maxwell. On s'est basé sur le travail de [GS06], où la différence dans notre cas réside dans le changement de concavité de la loi de pression en deuxième phase. On a étudié l'existence et l'unicité de la solution pour différentes données initiales, après avoir construit l'ensemble des ondes multiples et le critère de Liu [Liu76] comme critère de sélection entropique. Ensuite, on a abordé dans le chapitre 10, la méthode d'ondes progressives pour deux p -systèmes relaxés contenant les termes sources construits en partie I. Le but était de déterminer les profils de chocs admissibles pour les modèles à l'équilibre associés. On a démontré, pour le p -système augmenté en fonction des fractions massique φ et volumique α , que les points d'équilibre des phases pures caractérisées par $\alpha = \varphi$ sont des points attractifs. Ainsi, on a conclu par l'impossibilité de relier deux points d'équilibre de phases pures par une orbite hétérocline. Dans les deux derniers chapitres 11 et 12, on a construit des modèles homogènes (monovitesse) de relaxation en couplant les équations d'Euler avec des termes sources provenant des systèmes dynamiques équivalents à ceux des chapitres 5 et 6. Dans le chapitre 11, on a traité le cas isotherme. Ceci est effectué dans le but d'avoir un modèle décrivant la transition de phase avec la présence des états métastables. On a commencé par le couplage d'un système de relaxation en fonction des fractions massique et volumique tout en introduisant un paramètre de relaxation suffisamment petit ε pour garantir le retour à l'équilibre thermodynamique. On a étudié l'hyperbolicité du système homogène associé ainsi que sa structure propre. Pour illustrer son habilité à décrire le changement de phase liquide vapeur et observer la caractérisation des états métastables, on a réalisé une approximation numérique en utilisant un schéma volume fini avec un flux HLLC pour la partie convective avec une technique de splitting en temps pour traiter les termes sources. On a réalisé les cas tests proposés dans [JM16] pour des valeurs différentes du paramètre de relaxation ε . On a observé avec une perturbation de vitesse pour un état métastable vapeur, l'apparition d'une goutte de liquide au niveau de la discontinuité. En constatant un léger changement de profil pour certaines solutions, une fois le paramètre ε varie, on a pensé à imposer une projection sur l'équilibre ($\varepsilon = 0$) ce qui permet d'avoir une illustration plus pertinente pour le phénomène mis en étude. Ainsi, on est passé à étudier un modèle de relaxation isotherme en fonction de la fraction volumique α et l'écart des densités entre les deux phases $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$. On a présenté une étude d'hyperbolicité et de structure d'onde similaire à celle du système en fractions. On a effectué les deux approches de relaxation instantanée ($\varepsilon = 0$) et classique ($\varepsilon > 0$). Les résultats obtenus sont conformes dans la plupart des cas pour les deux approches. Dans le dernier chapitre 12, on a étendu la partie du chapitre 11 concernant le modèle relaxé en fractions au cas non isotherme. Ainsi, on a dérivé le modèle homogène de relaxation en fonction des fractions massique, volumique et énergétique. Ensuite, on a exprimé la température et la pression de

mélange ainsi que la vitesse du son et la structure propre du système homogène. On a réalisé des cas test préliminaires en suivant l'approximation numérique détaillé dans le cas isotherme. On s'attend à créer des cas tests plus pertinent pour illustrer surtout la particularité des états métastables.

Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire traite de la modélisation d'écoulements compressibles avec transition de phase liquide-vapeur en tenant compte des états métastables. Ce travail est constitué de deux grandes parties comportant chacune 4 chapitres différents.

La première partie concerne la présentation du cadre thermodynamique dans les deux représentations isotherme et non isotherme.

- ★ Dans le chapitre 3, on a présenté d'abord la description thermodynamique d'un seul fluide. Puis, on a étudié les propriétés de la loi d'état de van der Waals, qui est une loi cubique permettant à la fois la description de la transition de phase liquide-vapeur et la détection des états métastables qui sont le cœur de ce travail. En dessous de la température critique, la zone spinodale désigne les états non physiquement admissibles. Dans le cas isotherme, la loi de pression p dans cette zone est une fonction croissante du volume τ . Dans le cas non isotherme, elle est due au fait que l'entropie de van der Waals n'est plus une fonction strictement concave. Ainsi, pour les deux configurations isotherme et non isotherme, on a déterminé et représenté la zone des états stables, métastables et la zone spinodale dans les plans volume spécifique-pression et volume spécifique-énergie respectivement.
- ★ Dans le chapitre 4, on a décrit l'équilibre thermodynamique d'un système composé de I sous-systèmes qui sont chacun décrits par la même loi d'état de van der Waals. On s'est ramené ainsi à un problème d'optimisation sous contraintes. On a ensuite utilisé quelques résultats d'analyse convexe qui nous a permis de caractériser l'équilibre par la construction de l'enveloppe convexe de l'énergie non nécessairement convexe. On a démontré en s'appuyant sur un corollaire du théorème de Carathéodory que le nombre de phases possible à l'équilibre est au plus 3 et que ce nombre se restreint à 2 pour la loi d'état de van der Waals. Ce qui signifie qu'au plus deux phases peuvent coexister.
- ★ Dans les chapitre 5 et 6, on a étudié le problème d'optimisation sous contraintes construit dans le chapitre 4 dans les deux cas isotherme et non isotherme. On a montré en utilisant la technique des multiplicateurs de Lagrange que l'ensemble des états d'équilibres qui peuvent avoir lieu sont les états de phases pures stables, métastables, les états de coexistences et aussi les états instables de la zone spinodale. On a ensuite introduit la dépendance du temps afin d'avoir une caractérisation dynamique des états métastables comme c'est fait dans [JM16]. Pour cela, on a construit trois systèmes dynamique isothermes dans le chapitre 5 et deux non isothermes dans le chapitre 6. Les systèmes dynamiques isothermes sont considérés respectivement en fonction de (τ_1, τ_2) , $(\varphi, \Delta\tau := \tau_2 - \tau_1)$ et (α, φ) avec τ_i le volume spécifique de la phase i , α la fraction volumique de la phase 1 et φ la fraction massique de la phase 1. Ceux du chapitre 6 sont construits en fonction de (α, φ, ξ) et $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e := e_2 - e_1)$

avec ξ la fraction énergétique de la phase 1 et e_i l'énergie interne de la phase i . Les états d'équilibres thermodynamiques sont considérés comme des points d'attraction pour ces systèmes dynamiques. Les états de la zone spinodale sont systématiquement des équilibres répulsifs. On a constaté que les états métastables possèdent deux bassins d'attraction : équilibre de phase pure métastable ou état de coexistence. Selon la valeur de la donnée initiale du problème de Cauchy, l'équilibre asymptotique peut être un état de coexistence ou un état métastable. Aussi, on a observé que la valeur $\varphi_1 = 0$ ou $\alpha_1 = 0$ n'indique pas nécessairement l'absence de la phase liquide. On a obtenu une description des phases pures incluant les états métastables en utilisant le système en fractions puisque ces fractions ne sont jamais nulles ce qui n'est pas classique. Les illustrations numériques ont révélé que le système en fraction permet une convergence vers les états d'équilibre plus rapide. Notamment la convergence au sein des phases pures stables ou métastables est plus lente avec les systèmes en (τ_1, τ_2) et $(\varphi, \Delta\tau)$. Cependant, on a rencontré une difficulté à représenter les bassins d'attractions pour tous les états d'équilibres des systèmes dynamiques non isothermes.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, on a effectué le couplage de la thermodynamique réalisée dans la partie I avec la dynamique des fluides.

- ★ On a commencé cette partie par l'étude du problème de Riemann pour le p -système isotherme couplé avec la loi d'état de van der Waals et la correction de Maxwell. On a détaillé la construction de la solution associée pour diverses données initiales en introduisant les ondes multiples.
- ★ Dans le chapitre 10, on s'est intéressé à l'étude des ondes progressives pour un p -système relaxé similaire à celui introduit dans le travail [JM16] dont le but est de comprendre les discontinuités de son système limite. On a utilisé les termes sources en (τ_1, τ_2) , (α, φ) issus des systèmes dynamiques isothermes construits en première partie. On a montré à la fin que les points d'équilibre de phases pures pour le p -système relaxé en fractions massique et volumique sont attractifs. On a pu conclure qu'il n'est pas possible de construire une onde progressive reliant deux états de phases pures différentes.
- ★ Dans le chapitre 11, nous nous sommes intéressés à la construction d'un modèle homogène (monovitesse) de relaxation décrivant la transition de phase et les états métastables. En supposant que le fluide est compressible, on s'est servi des équations d'Euler isothermes pour les coupler avec des termes sources construits d'une manière similaire à ceux dans le chapitre 5. On a obtenu dans un premier temps un modèle homogène de relaxation en fonction des fractions massique et volumique avec un temps de relaxation $\varepsilon > 0$ qui garantit le retour à l'équilibre thermodynamique. On a ensuite étudié l'hyperbolicité du système homogène associé qui nous a mené à caractériser la nature des ondes. On a fini l'étude pour ce système en présentant une approximation numérique basée sur un schéma HLLC pour la partie convective et une méthode d'Euler explicite pour les termes sources. On a réalisé des cas tests similaires à ceux présentés dans le travail [JM16]. Particulièrement, on a pris des données initiales qui correspondent à un état métastable qu'on a soumis à des perturbations de vitesse. Par exemple, on a réalisé une perturbation acoustique d'un état métastable vapeur avec une compression de vitesse, ainsi on a obtenu la création d'une goutte de liquide au niveau de la discontinuité. En remarquant le changement de profils pour certaines solutions avec le changement de la valeur de relaxation ε , on a pensé à utiliser l'approche de relaxation instantanée. Cependant, une des difficultés est qu'on ne sait pas la valeur numérique de l'équilibre de phases pures identifiée par l'égalité des fractions. On a passé l'étude à un autre système de relaxation en fonction de la fraction volumique α et d'écart de densité entre les deux phases. On a réalisé des cas tests équivalents à ceux introduits pour le système en fraction pour la relaxation classique intervenant la valeur du paramètre de relaxation $\varepsilon > 0$ et celle avec $\varepsilon = 0$. On a effectué des cas tests perturbatifs pour un état métastable vapeur et liquide. On a détecté l'apparition d'une goutte de liquide respectivement bulle de vapeur au niveau de l'interface représentant la discontinuité. On a constaté que les résultats avec la relaxation instantanée ont tendance à bien illustrer le phénomène en étude. Nous pouvons également considérer

une approximation de Runge Kutta d'ordre 4 pour les termes sources des systèmes relaxés construits et comparer les résultats avec ceux obtenus dans le présent chapitre.

- ★ Le chapitre 12 est introduit dans le but d'étendre les résultats obtenus dans le chapitre 11 au cas non -isotherme. D'une manière équivalente, on construit un modèle homogène de relaxation non isotherme de type Euler en fonction des fractions massique, volumique et énergétique. On s'est basé sur le terme source provenant du système dynamique non isotherme construit dans le chapitre 6 de la partie I déterminé la pression du mélange ainsi que la température du mélange en fonction des températures et pressions de chaque phase. On a ensuite exprimé la vitesse du son qui intervient dans la nature du système et étudié sa structure propre. Numériquement, on a réalisé des cas tests préliminaires en s'inspirant de ceux réalisés dans le cas isotherme. On n'a pas pu illustrer les tests que pour la valeur de $\varepsilon = 10^{-2}$. On s'est rendu compte qu'une fois on diminue cette valeur, on rencontre soit une perte d'hyperbolicité soit des valeurs négatives pour les volumes spécifiques de chaque phase.

Les perspectives à considérer pour ce travail sont nombreuses.

- Nous pourrions chercher l'entropie réduite de van der Waals tout en adimensionnant la loi complète suivant les valeurs critiques de l'énergie interne, le volume spécifique, la température et la pression. Ce qui pourrait nous donner une lecture plus simple dans le plan (τ, e) pour les zones stable, métastable et spinodale. Nous pourrions ensuite compléter le travail du chapitre 6 afin de représenter tous les bassins d'attraction associés aux différents points d'équilibre pour les divers systèmes dynamiques non-isothermes comme on a présenté dans le cas isotherme.
- On pourrait réaliser l'étude du problème de Riemann avec une loi d'état de van der Waals corrigée et incluant les états métastables tout en s'inspirant du travail réalisé dans le chapitre 9 et le travail de [CF04].
- On pourrait compléter le travail du chapitre 10 en traitant par exemple le cas d'existence d'une orbite hétérocline partant du passé du point d'équilibre de coexistence des deux phases et rejoignant dans le futur un état de phase pure. En effet, l'état de coexistence (α^*, φ^*) n'est pas caractérisé par $\alpha^* = \varphi^*$, on s'attend alors à démontrer qu'il est répulsif pour le système des phases ce qui permet à l'orbite hétérocline de démarrer de ce point. Une approche numérique pourrait aussi compléter le travail.
- Le dernier chapitre était vraiment prospectif, ainsi on pourrait envisager l'étendre en trouvant des cas tests plus pertinents qu'on puisse les comparer avec les résultats obtenus dans le cas isotherme. Notamment, on souhaite trouver le cas test avec lequel on peut avoir la caractérisation de l'état métastable par la création d'une bulle de vapeur à l'intérieur du liquide ou d'une goutte de liquide dans la vapeur sous l'effet d'une perturbation suffisante.

Bibliographie

- [ACCG09] A. Ambroso, C. Chalons, F. Coquel, and T. Galié. Relaxation and numerical approximation of a two-fluid two-pressure diphasic model. *ESAIM : Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 43(6) :1063–1097, 2009. Cité aux pages 14, 149
- [AFK07] G. Allaire, G. Faccanoni, and S. Kokh. A strictly hyperbolic equilibrium phase transition model. *C. R. Math. Acad. Sci. Paris*, 344(2) :135–140, 2007. Cité aux pages 14, 28
- [AK91] R. Abeyaratne and J. K. Knowles. Kinetic relations and the propagation of phase boundaries in solids. *Archive for rational mechanics and analysis*, 114(2) :119–154, 1991. Cité à la page 14
- [BH05] T. Barberon and P. Helluy. Finite volume simulation of cavitating flows. *Computers and Fluids*, 34(7) :832–858, 2005. Cité à la page 14
- [Bia06] S. Bianchini. Hyperbolic limit of the Jin-Xin relaxation model. *Communications on pure and applied mathematics*, 59(5) :688–753, 2006. Cité à la page 173
- [BN86] M. R. Baer and J. W. Nunziato. A two-phase mixture theory for the deflagration-to-detonation transition (ddt) in reactive granular materials. *International journal of multiphase flow*, 12(6) :861–889, 1986. Cité aux pages 14, 28
- [Cal85] H. B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics, second edition*. Wiley and Sons, 1985. Cité aux pages 14, 15, 25, 27, 31, 33, 37, 39, 41, 42, 53, 54, 60, 146, 187, 227, 257
- [Car92] V. P. Carey. *Liquid-vapor phase change phenomena, an introduction of vaporization and condensation processes in heat transfer equipment*, 1992. Cité à la page 28
- [Car04] F. Caro. *Modélisation et simulation numérique des transitions de phase liquide vapeur*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2004. Cité aux pages 25, 28, 39, 43
- [CC08] C. Chalons and J.-F. Coulombel. Relaxation approximation of the euler equations. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 348(2) :872–893, 2008. Cité aux pages 14, 19, 149, 150, 176, 179, 186
- [CCJK06] F. Caro, F. Coquel, Damien Jamet, and S. Kokh. A simple finite-volume method for compressible isothermal two-phase flows simulation. *International Journal on Finite Volumes*, pages www-latp, 2006. Cité à la page 110
- [CF04] A. Corli and H. Fan. The riemann problem for reversible reactive flows with metastability. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 65(2) :426–457, 2004. Cité aux pages 14, 150, 173, 249
- [CH54] R. Courant and D. Hilbert. *Methods of mathematical physics, vol. i. Physics Today*, 7(5) :17–17, 1954. Cité à la page 26

- [CHSS13] F. Coquel, J.-M. Hérard, K. Saleh, and N. Seguin. Two properties of two-velocity two-pressure models for two-phase flows. 2013. Cité à la page 28
- [Cla54] R. Clausius. Über eine veränderte form des zweiten hauptsatzes der mechanischen wärmetheorie. *Annalen der Physik*, 169(12) :481–506, 1854. Cité à la page 26
- [CLL94] G.-Q. Chen, C. D. Levermore, and T.-P. Liu. Hyperbolic conservation laws with stiff relaxation terms and entropy. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 47(6) :787–830, 1994. Cité à la page 149
- [Cou17] C. Courtès. *Analyse numérique de systèmes hyperboliques-dispersifs*. PhD thesis, Paris Saclay, 2017. Cité aux pages 19, 150, 175
- [Cro91] J.-P. Croisille. *Contribution à l'étude théorique et à l'approximation par éléments finis du système hyperbolique de la dynamique des gaz multidimensionnelle et multiespèces*. PhD thesis, Université Paris VI, 1991. Cité à la page 33
- [Cro01] W. H. Cropper. *Great physicists : The life and times of leading physicists from Galileo to Hawking*. Oxford University Press, 2001. Cité à la page 26
- [DGR81] J.-M Delhaye, M. Giot, and M.L. Riethmuller. *Thermohydraulics of two-phase systems for industrial design and nuclear engineering*. Hemisphere Pub, 1981. Cité à la page 28
- [DMV05] W. Dahmen, S. Müller, and A. Voß. Riemann problem for the euler equation with non-convex equation of state including phase transitions. In *Analysis and Numerics for Conservation Laws*, pages 137–162. Springer, 2005. Cité aux pages 150, 231
- [Dre83] D. A. Drew. Mathematical modeling of two-phase flow. *Annual review of fluid mechanics*, 15(1) :261–291, 1983. Cité à la page 28
- [DY06] A. Dressel and W.-A. Yong. Existence of traveling-wave solutions for hyperbolic systems of balance laws. *Archive for rational mechanics and analysis*, 182(1) :49–75, 2006. Cité aux pages 174, 179, 183
- [Eva04] L. C. Evans. Entropy and partial differential equations. *Lecture Notes at UC Berkeley*, 2004. Cité à la page 25
- [Fac08] G. Faccanoni. *Étude d'un modèle fin de changement de phase liquide-vapeur. Contribution à l'étude de la crise d'ébullition*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2008. Cité aux pages 28, 42, 43, 113
- [Fan98] H. Fan. Traveling waves, Riemann problems and computations of a model of the dynamics of liquid/vapor phase transitions. *Journal of differential equations*, 150(2) :385–437, 1998. Cité aux pages 19, 150
- [FKA12] G. Faccanoni, S. Kokh, and G. Allaire. Modelling and simulation of liquid-vapor phase transition in compressible flows based on thermodynamical equilibrium. *ESAIM Math. Model. Numer. Anal.*, 46(5) :1029–1054, 2012. Cité aux pages 14, 28, 110, 113, 116
- [FL12] H. Fan and X.-B. Lin. A dynamical systems approach to traveling wave solutions for liquid/vapor phase transition. In *Infinite Dimensional Dynamical Systems*, pages 101–117. Springer, 2012. Cité aux pages 14, 19, 150
- [FM18] G. Faccanoni and H. Mathis. Admissible equations of state for immiscible and miscible mixtures. 2018. Cité aux pages 14, 42, 231

- [FNBM08] E. D. Fernandez-Nieto, D. Bresch, and J. Monnier. A consistent intermediate wave speed for a well-balanced HLLC solver. *Comptes rendus. Mathématique*, 346 (13-14), pp. 795-800, 2008. Cité à la page 196
- [Gel59] I. M. Gel'fand. Some problems in the theory of quasi-linear equations. *Uspekhi Matematicheskikh Nauk*, 14(2) :87–158, 1959. Cité aux pages 19, 150
- [Gib78] J. W. Gibbs. Art. lii.—on the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science and Arts (1820-1879)*, 16(96) :441, 1878. Cité aux pages 53, 58, 141
- [Gib48] J. W. Gibbs. *The Collected Works of J. Willard Gibbs, vol I : Thermodynamics*. Yale University Press, 1948. Cité aux pages 17, 33
- [GJM] H. Ghazi, F. James, and H. Mathis. A thermodynamical model of liquid-vapor interaction. Cité à la page 17
- [GM12] V. Giovangigli and L. Matuszewski. Supercritical fluid thermodynamics from equations of state. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 241(6) :649–670, 2012. Cité à la page 41
- [GR91] E. Godlewski and P.-A. Raviart. *Hyperbolic systems of conservation laws*, volume 3/4 of *Mathématiques & Applications (Paris) [Mathematics and Applications]*. Ellipses, Paris, 1991. Cité aux pages 19, 145, 150, 154, 174, 177, 227
- [GR96] E. Godlewski and P.-A. Raviart. Applied mathematical science. *Numerical approximation of hyperbolic systems of conservation laws*, 118, 1996. Cité aux pages 145, 147, 190, 194, 206, 227, 231
- [GR13] E. Godlewski and P.-A. Raviart. *Numerical approximation of hyperbolic systems of conservation laws*, volume 118. Springer Science & Business Media, 2013. Cité à la page 155
- [GS06] E. Godlewski and N. Seguin. The Riemann problem for a simple model of phase transition. *Communications in Mathematical Sciences*, 4(1) :227–247, 2006. Cité aux pages 18, 19, 150, 154, 155, 245
- [Gui07] V. Guillemaud. *Modélisation et simulation numérique des écoulements diphasiques par une approche bifluide à deux pressions*. PhD thesis, Université de Provence-Aix-Marseille I, 2007. Cité aux pages 14, 189
- [HHMS14] J.-M. Hérard, Olivier Hurisse, Antoine Morente, and Khaled Saleh. Application of a two-fluid model to simulate the heating of two-phase flows. In *Finite Volumes for Complex Applications VII-Elliptic, Parabolic and Hyperbolic Problems*, pages 857–864. Springer, 2014. Cité à la page 28
- [HI10] M. Haragus and G. Iooss. *Local bifurcations, center manifolds, and normal forms in infinite-dimensional dynamical systems*. Springer Science & Business Media, 2010. Cité à la page 175
- [HJ14] P. Helluy and J. Jung. Interpolated pressure laws in two-fluid simulations and hyperbolicity. In *Finite volumes for complex applications. VII. Methods and theoretical aspects*, volume 77 of *Springer Proc. Math. Stat.*, pages 37–53. Springer, Cham, 2014. Cité à la page 28
- [HLL83] A. Harten, P. D. Lax, and B.V. Leer. On upstream differencing and godunov-type schemes for hyperbolic conservation laws. *SIAM review*, 25(1) :35–61, 1983. Cité à la page 196
- [HM11] P. Helluy and H. Mathis. Pressure laws and fast Legendre transform. *Math. Models Methods Appl. Sci.*, 21(4) :745–775, 2011. Cité aux pages 14, 28, 31

- [HS06] P. Helluy and N. Seguin. Relaxation models of phase transition flows. *ESAIM : Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 40(2) :331–352, 2006. Cité aux pages 14, 31, 116
- [HU12] J.-B. Hiriart-Urruty. *Optimisation et analyse convexe*. EDP sciences, 2012. Cité aux pages 55, 60
- [HUL12] J.-B. Hiriart-Urruty and C. Lemaréchal. *Fundamentals of convex analysis*. Springer Science & Business Media, 2012. Cité aux pages 55, 63, 64
- [Hur17] O. Hurisse. Numerical simulations of steady and unsteady two-phase flows using a homogeneous model. *Comput. & Fluids*, 152 :88–103, 2017. Cité aux pages 14, 20, 116, 151, 190, 230, 231
- [IBÉ⁺10] A.R. Imre, I.F. Barna, G. Ézsöl, G. Házi, and T. Kraska. Theoretical study of flashing and water hammer in a supercritical water cycle during pressure drop. *Nuclear Engineering and Design*, 240(6) :1569–1574, 2010. Cité à la page 28
- [Jao01] S. Jaouen. *Étude mathématique et numérique de stabilité pour des modèles hydrodynamiques avec transition de phase*. PhD thesis, Pierre et Marie Curie University, Paris VI, France, 2001. Cité aux pages 14, 15, 28, 31, 110
- [JM16] F. James and H. Mathis. A relaxation model for liquid-vapor phase change with metastability. *Commun. Math. Sci.*, 14(8) :2179–2214, 2016. Cité aux pages 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 31, 53, 106, 141, 145, 149, 150, 151, 173, 177, 187, 189, 194, 225, 244, 245, 247, 248
- [JRZ12] F. Jaegle, C. Rohde, and C. Zeiler. A multiscale method for compressible liquid-vapor flow with surface tension. In *ESAIM : Proceedings*, volume 38, pages 387–408. EDP Sciences, 2012. Cité aux pages 14, 28
- [Jun13] J. Jung. *Schémas numériques adaptés aux accélérateurs multicoeurs pour les écoulements bifluïdes*. PhD thesis, Strasbourg, 2013. Cité aux pages 15, 28, 31
- [JX95] S. Jin and Z. Xin. The relaxation schemes for systems of conservation laws in arbitrary space dimensions. *Communications on pure and applied mathematics*, 48(3) :235–276, 1995. Cité aux pages 149, 173
- [KR08] I. M. Klotz and R. M. Rosenberg. *Chemical thermodynamics : basic concepts and methods*. Wiley New York, 2008. Cité à la page 58
- [Lau00] F. Laudenbach. *Calcul différentiel et intégral*. Éditions École Polytechnique, 2000. Cité à la page 175
- [LeF10] P. G. LeFloch. Kinetic relations for undercompressive shock waves. Physical, mathematical, and numerical issues. *Nonlinear partial differential equations and hyperbolic wave phenomena*, 526 :237–272, 2010. Cité à la page 14
- [LeV92] R. J. LeVeque. *Numerical methods for conservation laws*, volume 132. Springer, 1992. Cité aux pages 145, 194, 227, 235
- [Liu76] T.-P. Liu. The entropy condition and the admissibility of shocks. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 53(1) :78–88, 1976. Cité aux pages 18, 150, 154, 156, 164, 245
- [Liu87] T.-P. Liu. Hyperbolic conservation laws with relaxation. *Communications in Mathematical Physics*, 108(1) :153–175, 1987. Cité à la page 174

- [LL69] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics : V. 5 : Course of Theoretical Physics*. Pergamon press, 1969. Cité aux pages 13, 25, 31, 37, 38, 41, 146, 168, 227
- [LS80] T-P Liu and J. A. Smoller. On the vacuum state for the isentropic gas dynamics equations. 1980. Cité à la page 155
- [Mas15] C. Mascia. Twenty-eight years with “hyperbolic conservation laws with relaxation”. *Acta Mathematica Scientia*, 35(4) :807–831, 2015. Cité aux pages 149, 189
- [Mat96] T. Matolcsi. On the classification of phase transitions. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP*, 47(6) :837–857, 1996. Cité à la page 25
- [Mat10] H. Mathis. *Étude théorique et numérique des écoulements avec transition de phase*. Institut de Recherche Mathématique Avancée, Université de Strasbourg, Strasbourg, 2010. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2010. Cité aux pages 14, 28, 43
- [Mat17] H. Mathis. A thermodynamically consistent model of a liquid-vapor fluid with a gas. *arXiv preprint arXiv :1710.04525*, 2017. Cité à la page 151
- [Mor08] R. G. Mortimer. *Physical Chemistry*. 3rd, 2008. Cité à la page 58
- [Nuk66] S. Nukiyama. The maximum and minimum values of the heat Q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9(12) :1419–1433, 1966. Cité à la page 28
- [Poi23] H. Poincaré. *Cours de physique mathématique : Thermodynamique : [leçons professées pendant le premier semestre 1888-89]*. Gauthier-Villars, 1923. Cité à la page 28
- [PS14] M. Pelanti and K.-M. Shyue. A mixture-energy-consistent six-equation two-phase numerical model for fluids with interfaces, cavitation and evaporation waves. *Journal of Computational Physics*, 259 :331–357, 2014. Cité à la page 14
- [QSS10] A. Quarteroni, R. Sacco, and F. Saleri. *Numerical mathematics*, volume 37. Springer Science & Business Media, 2010. Cité à la page 194
- [Roc97] R. T. Rockafellar. *Convex analysis*. Princeton Landmarks in Mathematics. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1997. Reprint of the 1970 original, Princeton Paperbacks. Cité aux pages 17, 26, 32, 53, 56, 141
- [Sle81] M. Slemrod. Dynamic phase transitions in a van der Waals fluid. Technical report, WISCONSIN UNIV-MADISON MATHEMATICS RESEARCH CENTER, 1981. Cité aux pages 14, 28
- [SPA08] R. Saurel, F. Petitpas, and R. Abgrall. Modelling phase transition in metastable liquids : application to cavitating and flashing flows. *J.Fluid Mech.*, 607 :313–350, 2008. Cité à la page 14
- [Tes12] G. Teschl. *Ordinary differential equations and dynamical systems*, volume 140. American Mathematical Soc., 2012. Cité à la page 175
- [Tor13] E. F. Toro. *Riemann solvers and numerical methods for fluid dynamics : a practical introduction*. Springer Science & Business Media, 2013. Cité aux pages 196, 239
- [VB04] A. Voß and Universitäts professor Dr-Ing J Ballmann. *Exact Riemann solution for the Euler equations with nonconvex and nonsmooth equation of state*. PhD thesis, PhD Thesis, 2004. Cité aux pages 150, 231

- [Wag87] D. H. Wagner. Equivalence of the euler and lagrangian equations of gas dynamics for weak solutions. *Journal of differential equations*, 68(1) :118–136, 1987. Cité aux pages 147, 149
- [Wen72] B. Wendroff. The riemann problem for materials with nonconvex equations of state I : Isentropic flow. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 38(2) :454–466, 1972. Cité aux pages 19, 150, 164
- [ZHW10] A. Zein, M. Hantke, and G. Warnecke. Modeling phase transition for compressible two-phase flows applied to metastable liquids. *Journal of Computational Physics*, 229(8) :2964–2998, 2010. Cité aux pages 14, 28
- [ZRM09] R. KP Zia, E. F. Redish, and S. R. McKay. Making sense of the Legendre transform. *American Journal of Physics*, 77(7) :614–622, 2009. Cité à la page 26

Table des figures

1.1	Apparition de bulles de vapeur dans un verre d'eau surchauffée au micro-ondes. À gauche on a le verre d'eau contenant de l'eau liquide avant l'ajout de la pièce métallique. À droite, on observe une explosion et l'apparition spontanée des bulles de vapeur dans le même verre d'eau dès l'introduction de la pièce métallique. Vidéo correspondante https://youtu.be/Kq07AgcqzQ0 .	13
1.2	Solidification brutale de l'eau à une température inférieure à 0 °C. À gauche on a une bouteille d'eau froide en état liquide. À droite on observe l'apparition de la glace dans la bouteille une fois agitée. Vidéo correspondante https://youtu.be/NG0c9bFNk1U .	14
1.3	Représentation de la loi de van der Waals dans le plan (τ, p) et valeurs caractéristiques τ_i^* , τ_{\pm} , τ_c .	16
2.1	Transformée de Legendre	27
2.2	Good Physicists Have Studied Under Very Famous Teacher [Cal85].	27
2.3	Configurations des états d'équilibre	28
3.1	Représentation de la loi de van der Waals dans le plan (τ, p) .	38
3.2	Représentation de la loi de van Der Waals dans le plan (τ, p) .	39
3.3	Représentation du potentiel chimique dans le plan (τ, μ) en haut et l'énergie libre dans le plan (τ, f) en bas de la loi d'état de van Der Waals pour une température égale à 0.9. La courbe en rouge de l'énergie libre représente l'ensemble des états métastables, la droite en vert désigne la droite bitangente dont les points de contact avec la courbe sont les points τ_1^* et τ_2^* . On observe la perte de convexité de l'énergie libre entre les points τ_- et τ_+ .	40
3.4	Représentation des états (τ_1^*, τ_2^*) pour des valeurs différentes de températures sous critiques dans l'intervalle $[0.69, 0.93]$. À gauche on a la représentation dans le plan volume-pression, où l'on désigne par le graphe en rouge, les états $(\tau_1^*, p(\tau_1^*))$, et par celui en bleu les états $(\tau_2^*, p(\tau_2^*))$ avec p la pression donnée par (3.46) pour les valeurs de température T dans l'intervalle $[0.69, 0.93]$. À droite, on a la représentation dans le plan volume-énergie, de même on désigne par le graphe des points en rouge les états $(\tau_1^*, e_1^*) = (\tau_1^*, C_v \times T - a/\tau_1^*)$, et en bleu celui des états $(\tau_2^*, e_2^*) = (\tau_2^*, C_v \times T - a/\tau_2^*)$ pour les valeurs de température T dans l'intervalle $[0.69, 0.93]$.	44

3.5 Représentation des zones stable, métastable et spinodale dans le plan (τ, e) avec $a = 0.544, b = 0.005, R = 8.314$ et $C_v = 3.1$. La courbe pointillée en violet est l'hyperbole d'équation $e = \frac{-a}{\tau}$ intervenant dans le domaine de définition de l'entropie s de van der Waals. Les courbes en noir représentent trois isothermes critique, sous-critique, sur-critique, dans le plan (τ, e) . La courbe en bleu est la courbe de l'équation $e = g(\tau)$. On représente sur cette courbe l'intersection entre l'isotherme sous-critique et la courbe d'équation $e = g(\tau)$, ceci détermine les points (τ_-, e_-) (à gauche) et (τ_+, e_+) (à droite) pour cette température sous critique. Cependant, à la température critique T_c , on a un seul point d'intersection entre l'isotherme associée et la courbe bleue. Les points en vert foncé à droite représentent les points (τ_2^*, e_2^*) alors que ceux à gauche en rouge représentent les points (τ_1^*, e_1^*) . On rappelle que ces points sont définis d'une manière à avoir l'égalité de pression, température et potentiel chimique. La petite figure, située au milieu du dessin, représente un zoom pour mieux visualiser les états (τ_1^*, e_1^*) en rouge. Dans ce plan, la zone spinodale est située alors entre la courbe pointillée et celle en bleu. La zone métastable est délimitée par la courbe d'équation $e = g(\tau)$ et le graphe des états (τ_2^*, e_2^*) en vert foncé et (τ_1^*, e_1^*) en rouge. 50

4.1 Diagramme de phase de l'eau dans le plan $(p - T)$ 59

5.1 Représentation de la loi de van der Waals réduite dans le plan (τ, p) et (τ, μ) pour une température $T = 0.9$ 70

5.2 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Cas de la zone spinodale avec $\tau_- \leq \tau \leq \tau_+$. Le bassin d'attraction est le rectangle $(1/3, \tau(0)) \times (\tau(0), +\infty)$ en blanc. Le point en rouge est le seul point d'attraction et correspond à l'état de coexistence (τ_1^*, τ_2^*) . Le domaine gris représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). 74

5.3 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Cas des états liquides purs avec $1/3 \leq \tau \leq \tau_1^*$. Le bassin d'attraction est le rectangle $(1/3, \tau(0)) \times (\tau(0), +\infty)$ en blanc. La droite rouge représente tous les points d'attraction $\tau_1 = \tau$. Le point rouge correspondant au point (τ_1^*, τ_2^*) n'est pas atteignable puisqu'il appartient au domaine gris représentant tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). 75

5.4 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Cas des états liquides métastables avec $\tau_1^* \leq \tau \leq \tau_-$. Les bassins d'attraction sont celui en blanc et l'autre en bleu. La droite en rouge ainsi que le point rouge correspondant au (τ_1^*, τ_2^*) représentent tous les points d'attraction. Pour chaque donnée initiale dans le domaine bleu, le point d'attraction est un état métastable liquide tel que $\tau_1 = \tau$. Pour chaque point du domaine blanc, le point d'attraction est l'état du mélange (τ_1^*, τ_2^*) . Le domaine gris représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). 76

5.5 Courbe isotherme dans le plan (τ, p) pour une température $T = 0.9$ 79

5.6 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans la zone liquide métastable. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l'intervalle $[\tau_1^*, \tau_-]$ et les $\tau_i(0)$ sont les perturbations de τ sous l'hypothèse (5.5). La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^4$. Pour $\tau < 0.65$, la pression coïncide avec la pression de van der Waals alors que pour $\tau > 0.65$ elle coïncide avec la ligne de Maxwell. Les fractions massiques et volumiques sont égales à 1 si $\tau < 0.65$ alors qu'elles prennent une valeur dans $]0, 1[$ si $\tau > 0.65$ 80

5.7 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans tout le domaine. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l'intervalle $[0.5, 3]$. La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^4$. Elle coïncide avec la plupart des branches admissibles de la pression de van der Waals alors qu'elle coïncide avec la ligne de Maxwell en zone spinodale. 81

5.8 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pure. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.41$ et $\tau_2(0) = \tau_- - 0.09$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 1000$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 0 comme dans les deux figures en bas. 82

5.9 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pure. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.656$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 10^5$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 1 comme dans les deux figures en bas. 83

5.10 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.85$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 3000$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 prennent les valeurs dans $]0, 1[$ comme dans les deux figures en bas. 84

5.11 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.69$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 100$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 0 comme dans les deux figures en bas. 85

5.12 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.62$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.69$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 8 \times 10^4$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers 1 comme dans les deux figures en bas. 86

5.13 Système dynamique en $r = (\tau_1, \tau_2)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone spinodale. Les perturbations de $\tau = 1.5$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 2$. La figure en haut à gauche correspond à la pression du mélange pour un temps final $t_{max} = 35$. La figure en haut à droite correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps très petit le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 tend vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 et α_1 tendent vers une valeur comprise entre 0 et 1. 87

5.14 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Cas de la zone spinodale. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. Le seul point d'attraction est le point rouge correspondant à l'état de coexistence $((\Delta\tau)^*, \varphi^*)$. Le domaine hachuré en jaune représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). 90

5.15 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Cas d'un état liquide pur. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. La droite verticale en vert d'équation $\varphi = 1$ et l'axe vertical en noir d'équation $\varphi = 0$ représentent dans ce cas tous les points d'attraction. Le domaine hachuré en jaune représente tous les états atteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). Le point rouge représentant le point $((\Delta\tau)^*, \varphi^*)$ n'est pas atteignable dans ce cas. 91

5.16 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Cas d'un état liquide métastable. Il y a deux bassins d'attraction séparés par l'hyperbole d'équation $\Delta\tau = \frac{\tau_- - \tau}{\varphi}$. Selon la donnée initiale sur τ_2 , le bassin d'attraction correspond à celui hachuré en bleu. Soit il est au-dessous de la courbe de l'hyperbole soit au-dessus. Le point rouge représentant le point $((\Delta\tau)^*, \varphi^*)$ est atteignable dans ce cas et il est situé dans le second bassin. Les droites verticales en rouges représentent tous les points d'attraction. Le domaine hachuré en jaune représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). 92

5.17 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans tout le domaine. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l'intervalle $[0.5, 3]$. La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^3$. Elle coïncide avec la plupart des branches admissibles de la pression de van der Waals et aussi avec avec la ligne de Maxwell en zone spinodale. 94

5.18 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pur. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.41$ et $\tau_2(0) = \tau_- - 0.09$. La figure en haut à gauche l'évolution des volumes τ_1 , τ_2 et $\Delta\tau$ en fonction du temps pour un temps final $t_{max} = 50$. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers 0 comme dans la figure à droite. 95

5.19 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale $\tau = 0.6$ dans la zone liquide pur. Les perturbations de τ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.656$. La première figure en haut à gauche correspond à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final $t_{max} = 3500$ le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers 1 comme dans la figure à droite. 95

5.20 Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau)$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.85$. La première figure en haut à gauche correspond l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final $t_{max} = 1000$ le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 prend une valeur dans $]0, 1[$ comme dans la figure à droite. 96

5.21 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.68$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.4$ et $\tau_2(0) = 0.69$. Dans la figure de gauche on voit l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour le temps final $t_{max} = 50$ le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ . Ceci correspond à la figure à droite où φ_1 tend vers 0. 96

5.22 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 0.62$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.69$. La figure à gauche représente l'évolution en temps du τ_1 , τ_2 et $\Delta\tau$ avec un $t_{max} = 2500$. Avec ce temps final, φ_1 tend vers 1 comme dans la figure à droite. Ce qui correspond au fait que τ_1 tend vers τ comme dans la figure à gauche. 97

5.23 Système dynamique en $r = (\varphi, \Delta\tau)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Les perturbations de $\tau = 1.5$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 2$. La figure en haut à gauche montre l'évolution de τ_1 et τ_2 et $\Delta\tau$ en fonction du temps pour un temps final $t_{max} = 40$ dont le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 tend vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers une valeur comprise entre 0 et 1 dans la figure à droite. 97

5.24 Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Cas de la zone spinodale. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. Le seul point d'attraction est le point rouge correspondant à l'état de coexistence (α^*, φ^*) . Le triangle en blanc au dessous de la première bissectrice en noire représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). 100

5.25 Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Cas d'un état liquide pur. Le bassin d'attraction est celui hachuré en bleu. La droite en rouge d'équation $\varphi = \alpha$ représente dans ce cas tous les points d'attraction. Le triangle en blanc au dessous de la droite rouge représente tous les états atteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). Le point rouge représentant le point (α^*, φ^*) n'est pas atteignable dans ce cas. 100

5.26 Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Cas d'un état liquide métastable. Il y a deux bassins d'attraction séparés par la droite bleue d'équation $\varphi = \frac{\alpha\tau}{\tau_-} + (1 - \frac{\tau}{\tau_-})$. Selon la donnée initiale sur τ_2 , le bassin d'attraction correspond à celui hachuré en noir. Soit il est au-dessous de la droite soit au-dessus. Le point noir représentant le point (α^*, φ^*) est atteignable dans ce cas et il est situé dans le second bassin. La droite d'équation en rouge d'équation $\alpha = \varphi$ représente tous les points d'attraction. Le triangle en blanc au dessous de la droite rouge représente tous les états inatteignables qui ne satisfont pas l'hypothèse (5.5). 101

5.27 Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques pour une perturbation dans tout le domaine. Le volume spécifique τ prend 200 valeurs dans l'intervalle $[0.5, 3]$. La figure en haut correspond à la pression du mélange au temps final $t_{max} = 10^3$. Elle coïncide avec la plupart des branches admissibles de la pression de van der Waals et aussi avec avec la ligne de Maxwell en zone spinodale. 103

5.28 Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone liquide pure. Ces figures illustrent l'évolution des volumes τ_1 , τ_2 , α et φ en fonction du temps pour un temps final très petit $t_{max} = 5$. Les deux figures en haut correspondent à la donnée initiale $\tau(0) = 0.6$, $\tau_1(0) = 0.41$ et $\tau_2(0) = \tau_- - 0.09$. Les figures du bas représentent la même chose mais pour une donnée $\tau(0) = 0.6$, $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 0.656$. Pour ces données initiales, l'unique équilibre est défini par l'égalité des fractions et volumes spécifiques. 104

5.29 Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone métastable liquide. Pour n'importe quelle perturbation dedans la phase liquide les solutions convergent vers l'équilibre défini par $\alpha = \varphi$ qui correspond à $\tau_1 = \tau = \tau_2$ ce qui est illustré dans les 4 figures en bas. Les deux premières figures montrent que pour une perturbation plus efficace à l'extérieur de la zone liquide, la solution converge l'équilibre (α^*, φ^*) défini par le couple (τ_1^*, τ_2^*) 105

5.30 Système dynamique en $r = (\alpha, \varphi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique pour une donnée initiale τ dans la zone spinodale. Les perturbations de $\tau = 1.5$ sont initialisées par $\tau_1(0) = 0.55$ et $\tau_2(0) = 2$. La figure en haut à gauche montre l'évolution de τ_1 et τ_2 et $\Delta\tau$ en fonction du temps pour un temps final $t_{max} = 110$ dont le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ_1^* et τ_2 tend vers τ_2^* . Ceci traduit le fait que φ_1 tend vers une valeur comprise entre 0 et 1 dans la figure à droite. 106

6.1 Représentation des zones stable, métastable et spinodale dans le plan (τ, e) avec $a = 0.544 Pa.m^6$, $b = 0.005 m^3$, $R = 8.314 j.mol^{-1}k^{-1}$ et $C_v = 3.1$ 115

- 6.2 Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, -1.75)$ dans la zone spinodale. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.5, e_2(0) = 0.09$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 80$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et e_i $i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ_2^*, e_2^*) alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_1^*, e_1^*) . Ceci traduit le fait que φ, α tendent vers une valeur différente comprise entre 0 et 1 et ξ tend vers une autre valeur différente. 122
- 6.3 Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.33, e_2(0) = 0.1$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 60$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et e_i $i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ, e) et (τ_1, e_1) tend vers la même valeur (τ, e) . Ceci traduit le fait que φ, α et ξ tendent vers une même valeur comprise entre 0 et 1. Ceci signifie qu'on converge vers le même état dans la même phase ce qui est dû au fait que la perturbation réalisée est dans un voisinage de (τ, e) dans la même phase. 123
- 6.4 Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.05, e_2(0) = -4$ et $\varphi(0) = 0.6$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 1000$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et e_i $i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ_2^*, e_2^*) alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_1^*, e_1^*) . Ceci traduit le fait que φ, α tendent vers une valeur différente comprise entre 0 et 1 et ξ tend vers une autre valeur différente. Ce qui est dû au fait que la perturbation réalisée n'est pas dans un voisinage dans la même phase que (τ, e) . On constate encore que cette convergence a nécessité un temps très grand avant de converger malgré que vu les graphes toutes les solutions sont étendus avec une faible variation sur un grand intervalle de temps avant de converger vers la solution qui vérifie l'égalité de températures, pressions et potentiels chimiques. C'est alors une propriété de l'état métastable. 124
- 6.5 Système dynamique en $(\alpha, \varphi, \xi)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.26) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.23, 8)$ dans la zone stable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.3, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 4$. Les deux figures au milieu illustrent l'évolution de fraction volumique α et énergétique ξ en fonction du temps. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de τ_i et e_i $i = 1, 2$ en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique (τ_2, e_2) tend vers la valeur de (τ, e) et (τ_1, e_1) tend vers la même valeur (τ, e) . Ceci traduit le fait que φ, α et ξ tendent vers une même valeur comprise entre 0 et 1. 125

6.6 Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, -1.75)$ dans la zone spinodale. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.5, e_2(0) = 0.09$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 5$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ_2^*, e_2 vers la valeur de e_2^* . Alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_2^*, e_2^*) . Ceci traduit le fait que φ tend vers une valeur comprise entre 0 et 1. 132

6.7 Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.05, e_2(0) = -4$ et $\varphi(0) = 0.6$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 40$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ_2^*, e_2 vers la valeur de e_2^* . Alors que (τ_1, e_1) tend vers la valeur de (τ_2^*, e_2^*) . Ceci traduit le fait que φ tend vers une valeur comprise entre 0 et 1. 133

6.8 Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.33, e_2(0) = 0.1$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 100$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ, e_1 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 1. 134

6.9 Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.3, 0.3)$ dans la zone métastable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.33, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 20$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ, e_2 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 0. 135

6.10 Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.23, 8)$ dans la zone stable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.3, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.7$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 10$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_1 tend vers la valeur de τ, e_1 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 1. 136

6.11 Système dynamique en $(\varphi, \Delta\tau, \Delta e)^t$. Illustrations numériques correspondantes à la solution du système dynamique (6.38) pour une donnée initiale $(\tau, e) = (0.23, 8)$ dans la zone stable. Les perturbations de τ et e sont initialisées par $\tau_2(0) = 0.3, e_2(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0.3$. La première figure en haut correspond à la fraction massique pour un temps final $t_{max} = 2$. Les deux figures en bas illustrent l'évolution de $\Delta\tau$ et Δe en fonction du temps. Pour ces données initiales, et pour ce temps final le volume spécifique τ_2 tend vers la valeur de τ, e_2 vers la valeur de e . Ceci traduit le fait que φ tend vers la valeur 0. 137

8.1 Loi de pression de van der Waals et ligne de Maxwell. 147

9.1 loi de pression 1 154

9.2 loi de pression 2 155

9.3 Cas où $\tau_L < \tau_2^*$. La première représente les états reliés à w_L par une onde simple négative dans le plan (τ, p) et la deuxième celle dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleu peut être relié à $w_L = (\tau_L, u_L)$ par une onde de choc simple négative. La courbe en vert représente l'ensemble des états reliés à w_L par une onde de détente négative. 161

9.4 Cas où $\tau_2^* < \tau_L < \tau_1^*$. On représente l'ensemble des ondes simples négatives dans les plans respectifs (τ, p) et (τ, u) . Tout point de la courbe bleue représente un état w qui peut être relié à w_L par une onde de choc simple négative. 162

9.5 Cas où $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$. On représente l'ensemble des ondes simples négatives dans les plans (τ, p) et (τ, u) . Tout point de la courbe en bleu peut être relié à w_L par une onde de choc simple négative. La courbe en vert représente l'ensemble des états qui peuvent être reliés à w_L par une onde de détente simple négative. 163

9.6 Cas où $\tau_L < \tau_2^*$. Cette figure représente l'ensemble des ondes multiples négatives dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleue peut être relié à w_L par une onde de choc négative. Tout point de la courbe verte est reliée à w_L par une onde de détente négative. La courbe en rouge représente l'ensemble des points w reliés à w_L par une onde multiple composée d'une onde de détente entre w_L et $w_2^* = (\tau_2^*, \phi_-(\tau_2^*, w_L))$ (courbe verte) et une onde de choc entre w_2^* et w (courbe rouge) . Tout point w de la courbe en violet est relié à w_L par une onde multiple négative composée d'une onde de détente entre w_L et w_2^* (courbe verte), une onde de choc entre w_2^* et $w_c^* = (\tau_c(\tau_2^*), \psi_-(\tau_c(\tau_2^*), w_2^*))$ (courbe rouge) et une onde de détente entre w_c^* et w (courbe violette). 167

9.7 Cas où $\tau_2^* < \tau_L < \tau_1^*$. Cette figure représente l'ensemble des ondes multiples négatives dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleue peut être relié à w_L par une onde de choc négative. La courbe en violet représente l'ensemble des points w qui peuvent être reliés à w_L par une onde multiple négative composée d'une onde de choc entre w_L et $w_c = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$ (courbe bleue) et une onde de détente entre w_c et w (courbe violette). 168

9.8 Cas où $\tau_1^* < \tau_L < \tau_f$. Cette figure représente l'ensemble des ondes multiples négatives dans le plan (τ, u) . Tout point de la courbe en bleue peut être relié à w_L par une onde de choc négative. Tout point de la courbe verte est reliée à w_L par une onde de détente négative. La courbe en rouge représente l'ensemble des points w reliés à w_L par une onde multiple composée d'une onde de détente entre w_L et $w_1^* = (\tau_1^*, \phi_-(\tau_1^*, w_L))$ (courbe verte) et une onde de choc entre w_1^* et w (courbe rouge). La courbe en rouge pointillé représente l'ensemble des états w reliés à w_L par une onde multiple négative composée d'une onde de détente entre w_L et $w_c(w) = (\tau_c(\tau), \phi_-(\tau_c(\tau), w_L))$ (courbe verte) et une onde de choc attachée entre $w_c(w)$ et w . Finalement, la courbe en violet représente tout état w relié à w_L par une onde multiple négative composée d'une onde de choc négative entre w_L et $w_c = (\tau_c(\tau_L), \psi_-(\tau_c(\tau_L), w_L))$ (courbe bleue) et une onde de détente entre w_c et w (courbe violet). 169

9.9 Solution du problème de Riemann pour la donnée initiale (w_L, w_R) avec $\tau_L < \tau_2^*$ et $\tau_R < \tau_2^*$. La première figure représente la solution dans le plan (τ, u) alors que la deuxième dans le plan (t, x) 171

9.10 Solution du problème de Riemann pour la donnée initiale (w_L, w_R) avec $\tau_L < \tau_2^*$ et $\tau_2^* < \tau_R < \tau_1^*$. La première figure représente la solution dans le plan (τ, u) alors que la deuxième dans le plan (t, x) 171

10.1 Représentation de la loi de van Der Waals réduite dans le plan (τ, p) pour une température $T = 0.9$ et ses valeurs caractéristiques. 176

11.1 Représentation de la loi réduite de van der Waals dans le plan (ρ, p) et (ρ, μ) respectivement pour une température $T = 0.85$ 188

11.2 Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour le problème de Riemann avec changement de phases. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite, on représente la masse volumique ρ , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ et deux valeurs de $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-6}$ 199

11.3 Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour une cavitation avec deux détente. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-2}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-2}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ et pour $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-2}$ 200

11.4 Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour une perturbation avec deux chocs. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ et pour $\varepsilon = 10^{-4}$ et $\varepsilon = 10^{-6}$. On observe que les fractions volumiques et massiques sont constantes (à la précision machine) et égales à 0.4. 201

11.5 Système isotherme en $r = (\alpha, \varphi)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ et $\varepsilon = 10^{-4}, 10^{-6}$ 202

11.6 Système isotherme en $r = (\rho, \alpha, \varphi, u)^t$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.2s$ et $\varepsilon = 10^{-4}, 10^{-6}$ 203

11.7 Système isotherme en $r = (\rho, \alpha, \varphi, u)^t$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , la vitesse du son c , la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction massique φ pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-6}$, la fraction volumique α pour $\varepsilon = 10^{-4}$, la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ et $\varepsilon = 10^{-4}, 10^{-6}$ 204

11.8 Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour le problème de Riemann avec changement de phases. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6} 209

11.9 Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une cavitation avec deux détente. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6} 210

11.10 Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une nucléation avec deux chocs. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6} 211

11.11	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6}	212
11.12	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.2s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6}	213
11.13	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6}	214
11.14	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour le problème de Riemann avec changement de phases. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$	219
11.15	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une cavitation avec deux détonations. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1s$	220
11.16	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une nucléation avec deux chocs. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$	221
11.17	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.1$	222
11.18	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.2s$	223
11.19	Système isotherme en $r = (\alpha, \Delta\rho)$ avec relaxation instantanée. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'écart des masses volumiques $\Delta\rho$, la fraction volumique α , la vitesse du son c , la pression du mélange \tilde{p} et la vitesse u . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $T = 0.4s$ avec les deux valeurs de $\varepsilon : 10^{-4}$ et 10^{-6}	224
12.1	Représentation des zones stable, métastable et spinodale dans le plan (τ, e) avec $a = 0.544 Pa.m^6$, $b = 0.005 m^3$, $R = 8.314 j.mol^{-1}k^{-1}$ et $C_v = 3.1$	229

12.2 Système non isotherme en $r = (\alpha, \varphi, \xi)$. Illustration numérique pour une interaction liquide-vapeur stables. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'énergie e , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la fraction énergétique ξ , la vitesse u , la pression du mélange P et la température du mélange T . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $t = 0.03s$ et pour $\varepsilon = 10^{-2}$ 241

12.3 Système non isotherme en $r = (\alpha, \varphi, \xi)$. Illustration numérique pour une perturbation d'un état métastable. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'énergie e , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la fraction énergétique ξ , la vitesse u , la pression du mélange P et la température du mélange T . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $t = 0.1s$ et pour $\varepsilon = 10^{-2}$. 242

12.4 Système non isotherme en $r = (\alpha, \varphi, \xi)$. Illustration numérique pour une perturbation acoustique d'un état métastable. Il s'agit d'une compression de vitesse. De la première figure en haut à gauche à la dernière en bas à droite on représente la masse volumique ρ , l'énergie e , la fraction massique φ , la fraction volumique α , la fraction énergétique ξ , la vitesse u , la pression du mélange P et la température du mélange T . Tous ces résultats sont réalisés avec un temps final $t = 0.1s$ et pour $\varepsilon = 10^{-2}$ 243

Titre : Modélisation d'écoulements compressibles avec transition de phase et prise en compte des états métastables

Mot clés : Modélisation, écoulement diphasique, thermodynamique, transitions de phase liquide-vapeur, métastabilité, ondes progressives, systèmes hyperboliques de relaxation, simulation numérique

Resumé : L'objectif de ce travail est de modéliser le changement de phase liquide-vapeur et de comprendre l'apparition d'états métastables contenus dans la loi de van der Waals. Un état métastable correspond à un état gazeux (resp. liquide) qui, après une légère perturbation, passe à l'état liquide (resp. gazeux) brutalement. Dans la partie I, on présente les propriétés de la loi d'état de van der Waals dans ses représentations isotherme et non-isotherme. Puis on aborde l'étude d'un problème d'optimisation sous contraintes, ce qui nous permet de caractériser les états d'équilibre thermodynamique et le nombre de phases maximale qui peuvent coexister à l'équilibre thermodynamique. On construit trois systèmes dynamiques dans le cas isotherme, qui minimisent l'énergie libre de Helmholtz et dont les équilibres coïncident avec l'équilibre thermodynamique. Ce sont les états liquide et

vapeur stables, métastables et l'état de coexistence. Finalement on étend cette technique au cas non isotherme pour lequel on construit deux systèmes dynamiques vérifiant ces mêmes propriétés. Dans la partie II, on s'intéresse au couplage de la thermodynamique à la dynamique du fluide. On étudie d'abord le problème de Riemann pour le p-système isotherme avec une loi d'état de van der Waals avec correction de Maxwell. Ensuite, on étudie les ondes progressives d'un p-système relaxé dans le but de comprendre les discontinuités de son système à l'équilibre. Enfin, on couple les systèmes dynamiques construits en partie I à des systèmes hyperboliques diphasiques isotherme et non-isotherme. Des résultats numériques sont présents dans tout ce manuscrit pour illustrer les résultats théoriques obtenus.

Title : Modelling compressible flows with phase transition and metastable states.

Keywords : Modelling, two-phase flow, thermodynamics, liquid-vapor phase transition, metastable states, travelling waves, hyperbolic systems with relaxation, numerical simulation

Abstract : The main objective of this work is the modelling of liquid-vapor phase change and the understanding of the apparition of metastable states which appear in the van der Waals equation of state (EOS). A metastable state corresponds to a gaseous (or liquid) state which, after a slight perturbation, changes into the liquid (or gaseous) state quickly. In the first part, we first study all the properties of the van der Waals EOS in its isothermal and non-isothermal representations. Then, we study the optimization problem under constraints, which allows us to characterize the thermodynamic equilibrium and the maximum number of phases that may be present at the thermodynamic equilibrium. We construct three dynamical systems in the isothermal case, which minimize the Helmholtz free energy and whose equilibria coincide with the thermodynamical equilibrium. They are the stable

and metastable liquid and vapor states and the coexistence state. Finally, this technique is extended to the non-isothermal case where we construct two dynamical systems satisfying the same properties. In the second part, we are interested in the coupling of thermodynamics with the fluid dynamics. We first study the Riemann problem for the isothermal p-system with a van der Waals EOS coupled to the Maxwell correction. Then, we study the travelling waves of a relaxed p-system in order to understand the discontinuities of its equilibrium system. Finally, dynamical systems constructed in the first part are coupled to isothermal and non-isothermal two-phase hyperbolic systems. Numerical results are presented throughout this manuscript to illustrate the theoretical results we obtained.