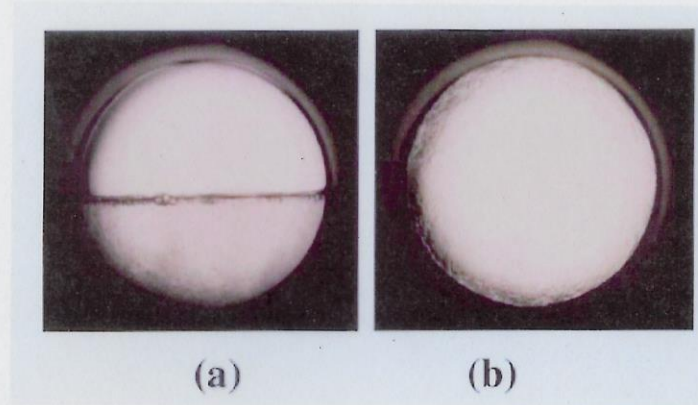
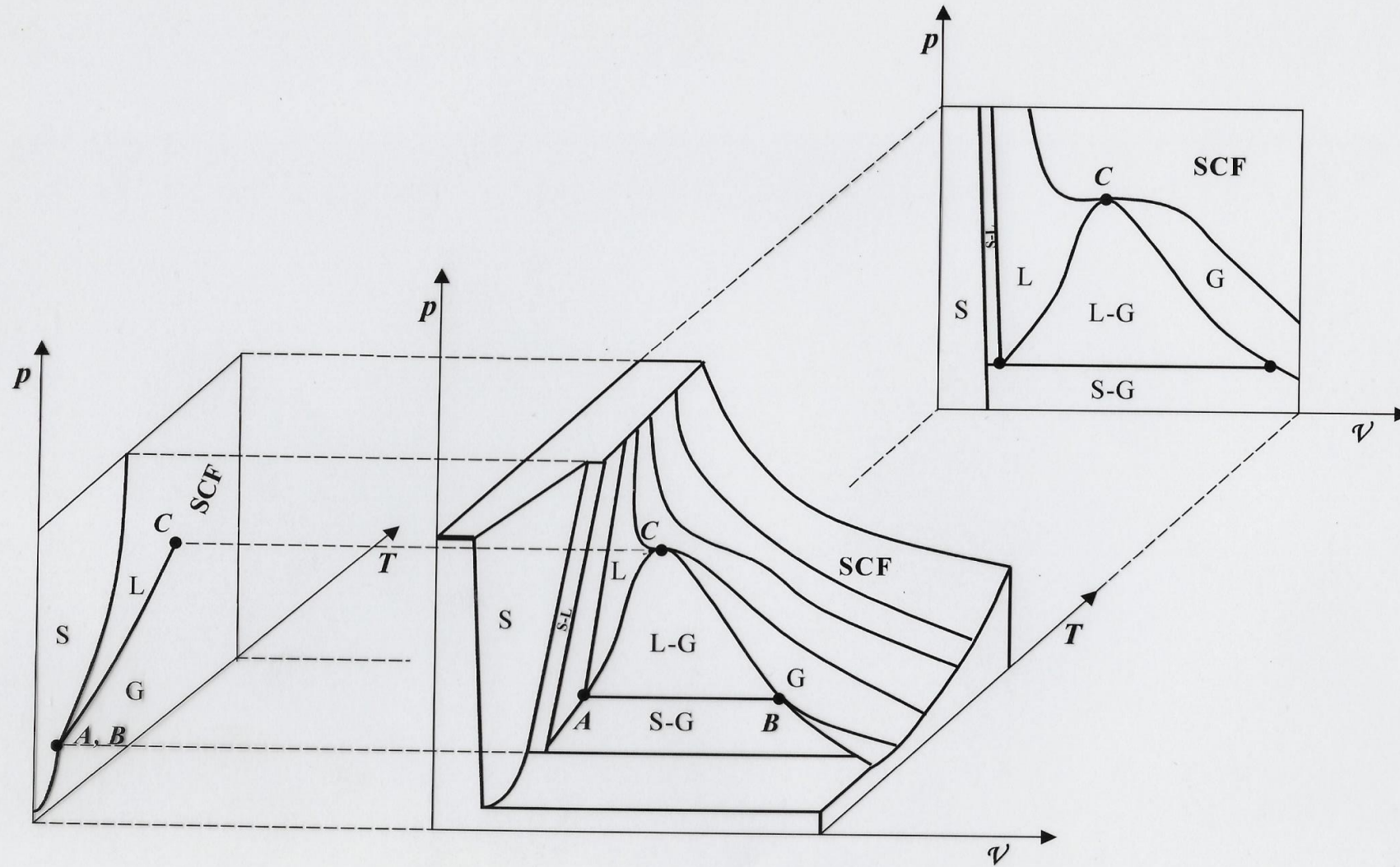


Thermodynamique des fluides réels et voisinage du point critique



**(a) les 2 phases (liquide et gaz) clairement apparentes (ménisque) pour le CO₂,
b) avec un accroissement de température, lorsque la température et la pression critiques
sont atteintes, on ne distingue plus 2 phases (liquide et gaz), il n'y a plus qu'une seule phase :
le fluide supercritique (Laboratoire LCSG, Université de Leeds).**

Diagramme d'état



Coordonnées du point critique

Au point critique, les dérivées partielles première et seconde de la pression par rapport au volume à température constante s'annulent : $\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T=0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T=0$

Le tableau donne les coordonnées du point critique de quelques corps.

Corps	Température Critique T_c (K)	Pression Critique p_c (MPa)	Masse volumique critique (Kg/m ³)
Eau	647,1	22,06	322,2
Dioxyde de carbone	304,14	7,378	467,8
Oxygène	154,58	5,043	436,2
Azote	126,24	3,398	313,9
Ammoniac	405,4	11,1	235
Hélium	3,316	0,114	41,45

Coordonnées du point critique de quelques corps [Garrabos 1992]

Fluide de Van der Waals

$$\boxed{(\bar{v} - b) \left(p + \frac{a}{\bar{v}^2} \right) = RT}$$

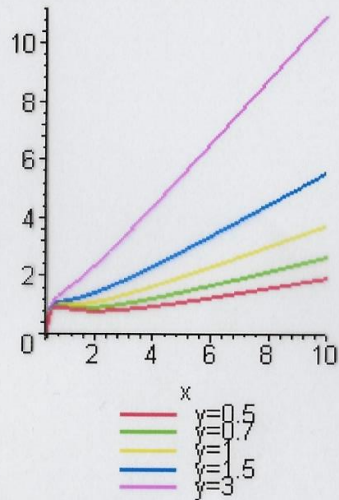


Figure 3. Définition de l'état standard :
 vue des isobares $y = p/p_c = cte$
 $x = \bar{v}/\bar{v}_c, z = T/T_c$

Au point critique $\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2} \right)_T = 0$

$$\bar{v}_c = 3b, T_c = 8a/27Rb, p_c = a/27b^2$$

$$a = 9/8 RT_c \bar{v}_c, b = \bar{v}_c / 3 \quad p_c = \frac{3 RT_c}{8 \bar{v}_c}$$

Cette dernière relation n'est pas vérifiée dans la réalité.

La compressibilité isotherme $K_T = \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial p} \right)_T$

devient dans le cas d'un fluide de van der Waals :

$$K_T = -\frac{4 \bar{v}_c^2}{9 RT_c} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-1}$$

Loi qui n'est pas vérifiée dans la réalité,
 comme le montre la première ligne du tableau 2.

Exposants critiques

Théorie du groupe de re-normalisation $\Rightarrow \varphi / \varphi_r \propto (T / T_c - 1)^s$

Propriétés	Chemin thermodynamique	Expression	Exposant de la théorie du groupe de renormalisation	Exposant de la théorie du champ moyen
Compressibilité isotherme	$\rho = \rho_c$	$K_T = \Gamma \left \frac{T - T_c}{T_c} \right ^{-\gamma}$	$\gamma = 1,239 \pm 0,002$	$\gamma = 1$
Chaleur spécifique à volume constant	$\rho = \rho_c$	$C_v = A \left \frac{T - T_c}{T_c} \right ^{-\alpha}$	$\alpha = 0,110 \pm 0,003$	$\alpha = 0$
Saut de masse Volumique liquide/gaz	Courbe de coexistence	$\rho_l - \rho_g = 2B \left \frac{T - T_c}{T_c} \right ^\beta$	$\beta = 0,320 \pm 0,002$	$\beta = 0,5$
Longueur de corrélation	$\rho = \rho_c$	$\xi = \xi_0 \left \frac{T - T_c}{T_c} \right ^{-\nu}$	$\nu = 0,630 \pm 0,001$	$\nu = 0,5$

Quelques propriétés au voisinage du point critique et exposants critiques associés [Sengers 1978].

ξ_0 , Γ , A, B, et ν sont les cofacteurs caractérisant la substance étudiée.

$$\varphi / \varphi_r \propto (T / T_c - 1)^s$$

s est un coefficient constant universel, valable pour un type indiqué de transformation critique et un paramètre donné, φ_r une valeur de référence pour φ

-Si s est positif la quantité considérée tend vers zéro quand la température tend vers sa valeur critique. C'est le cas pour la tension superficielle qui s'annule au point critique. C'est également le cas de la compressibilité à la température constante $K_T = (\partial \ln \rho / \partial p)_T$ qui peut facilement se déduire de l'équation d'état de van der Waals, comme nous l'avons vu.

-Si s a une valeur négative il y a une divergence au point critique. C'est le cas pour la conductivité thermique λ qui tend ainsi vers infini. La capacité calorifique à la pression constante c_p est également une quantité divergente.

La diffusivité thermique $\kappa = \lambda / \rho c_p$ s'annule en approchant le point critique. D'après ce résultat, la transmission de la chaleur par la conduction devient presque impossible.

Un autre mode de la transmission de la chaleur a lieu qui s'appelle « l'effet de piston ».

Cas d'une évolution isobare

On a, à : $p = p_c$ [Arias-Zugasti 1999] :

$$\rho - \rho_c \cong -\rho_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{1/\delta}, \quad c_p \cong c_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\gamma/\beta\delta}, \quad \lambda \cong \rho_c \kappa_0 c_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-(\gamma-\nu)/\beta\delta}$$

Expressions valables à des distances variables du point critique

$$\lambda = \lambda^{gas}(T) + \lambda^E(\rho) + \lambda^C(T)$$

$\lambda^{gas}(T) \equiv \lambda_{\infty} T / T_{\infty}$ (dépendance linéaire en température), ou $\lambda^{gas}(T) \equiv \lambda_{\infty} \sqrt{T / T_{\infty}}$ (donné par la théorie cinétique des gaz)

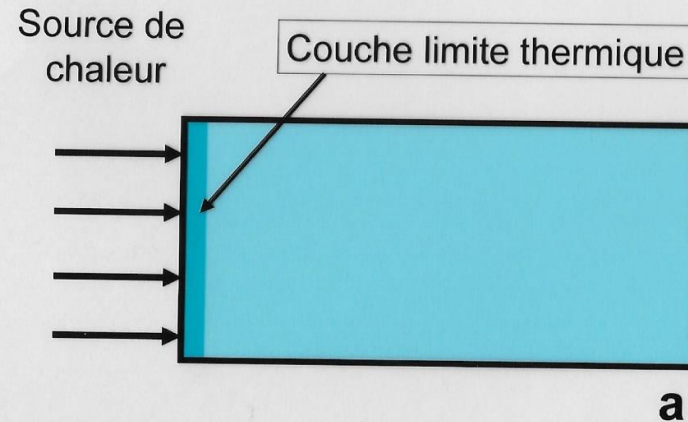
$\lambda^E(\rho) = \lambda_1 \rho / \rho_c$ (dépendance linéaire en masse volumique),

$\lambda^C(T) = \lambda_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-1/3}$ (théorie du champ moyen),

[Arias-Zugasti 1999].

UN MODE SPÉCIFIQUE DE TRANSMISSION DE LA CHALEUR : L'EFFET PISTON

Equation de la diffusion : $\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = 0$ Ici : $\kappa = 0$

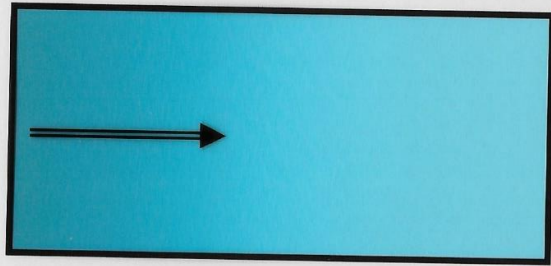


En microgravité, un fluide supercritique confiné dans une cellule est chauffé à l'une de ces extrémités, la chaleur amenée à l'extrémité diffuse dans une couche limite thermique de faible épaisseur, dans laquelle de très forts gradients de température apparaissent (Figure a).

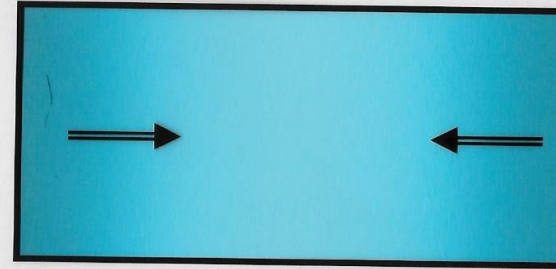
Dilatation de
la couche

Compression du
reste du fluide

Le va et vient de l'onde
acoustique générée



b

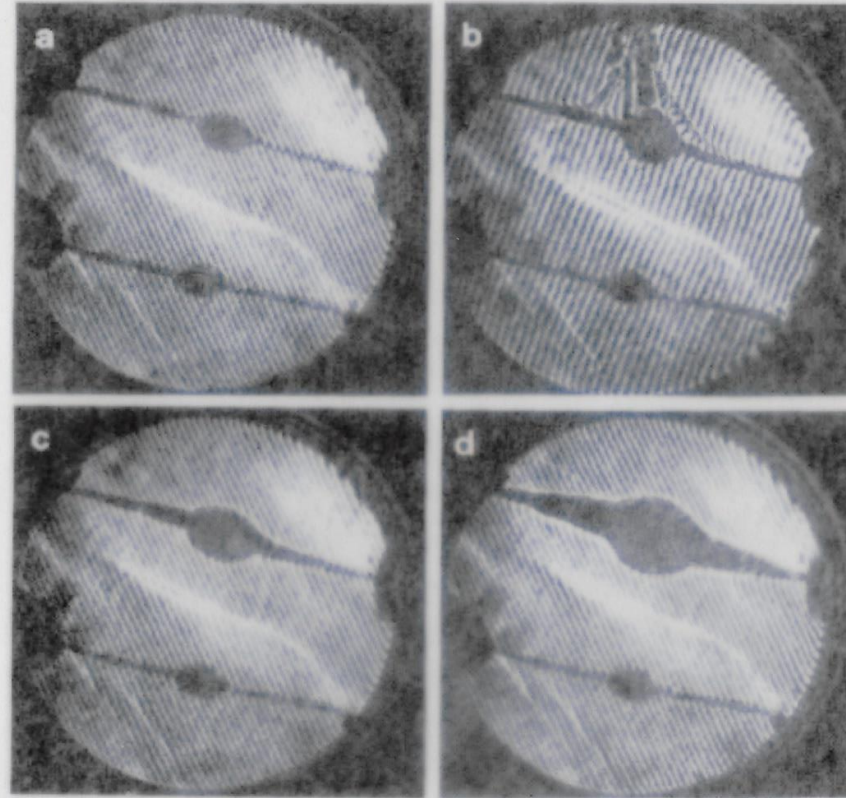


c

La grande compressibilité du fluide provoquant la dilatation de la couche chaude, comprime d'une manière adiabatique le reste du fluide (Figure b).

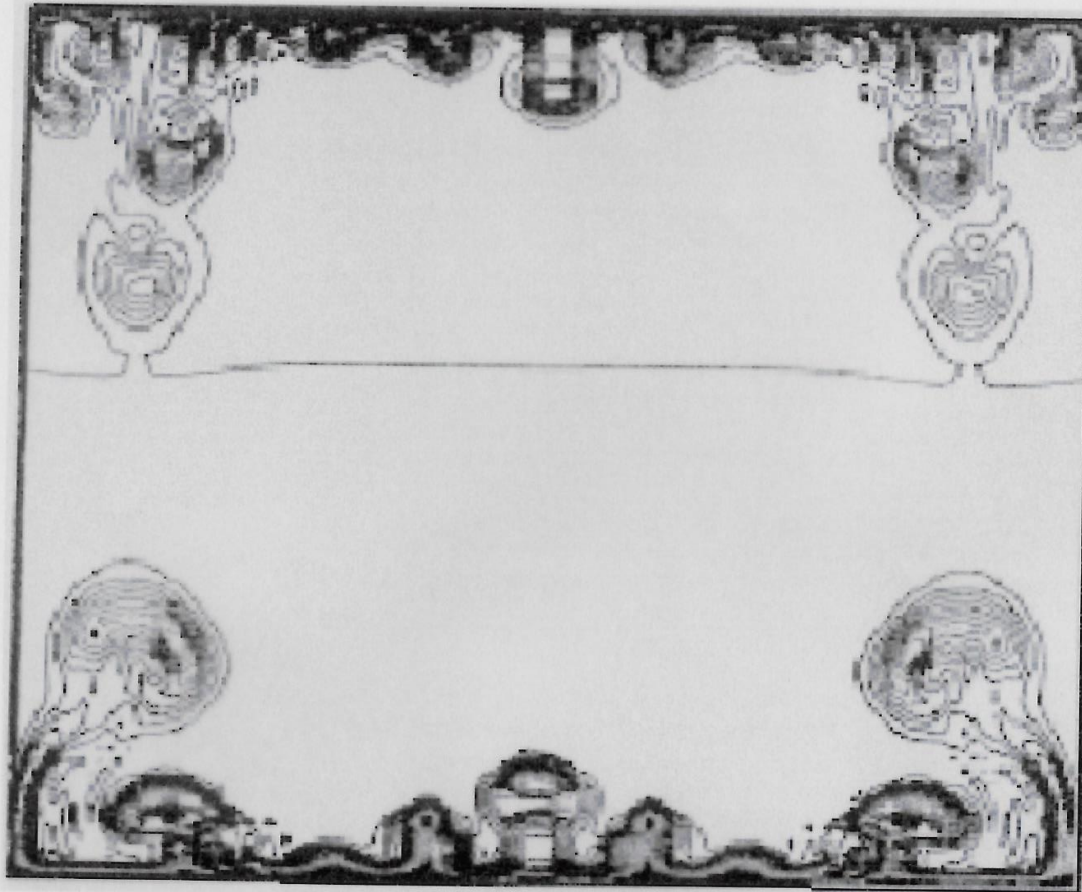
La dilatation de la couche chaude agit comme un piston sur le reste du fluide, d'où le nom d'effet piston. On assiste à une augmentation rapide et homogène de la température dans toute la cellule (Figure c).

Expérience



Evolution d'une couche limite thermique autour d'une thermistance chauffante (CO_2 à T_c). (a) Avant le chauffage. Vue de la cellule avec les deux thermistances. La cellule a un diamètre de 11.6 mm. Les deux sphères sont les thermistances. Les lignes sont des franges d'interférence. (b) Expérience sous gravité terrestre ($T = T_c + 16\text{K}$, $t = 400$ ms après démarrage du chauffage). On remarque le panache convectif. (c) Expérience en microgravité ($T = T_c + 16.8\text{K}$, $t = 400$ ms après démarrage du chauffage). (d) Même chose qu'en (c) à $t = 2$ s.

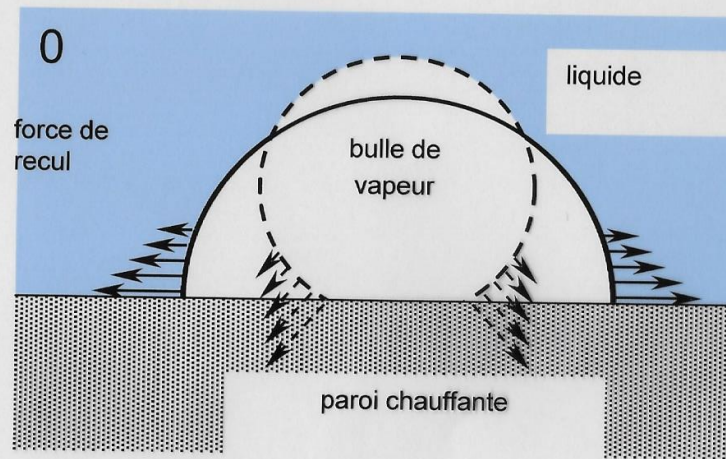
Calcul d'instabilité. Effet piston froid.



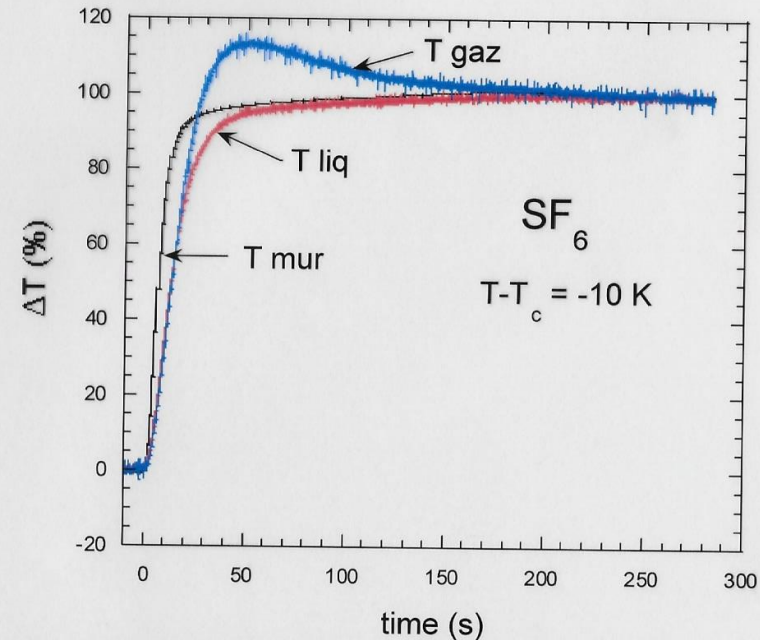
Champ de température à $t=8.8$ s avec une différence de température entre les deux parois de $\Delta T=10\text{mK}$ à 1K du point critique.

Ebullition près du point critique

Des expériences de croissance de bulle seront effectuées avec l'instrument DECLIC dans la station Spatiale Internationale. L'instrument DECLIC est voué à l'étude de la solidification en milieu transparent et à celle des fluides critiques. Avantage du point critique : relative lenteur des phénomènes.

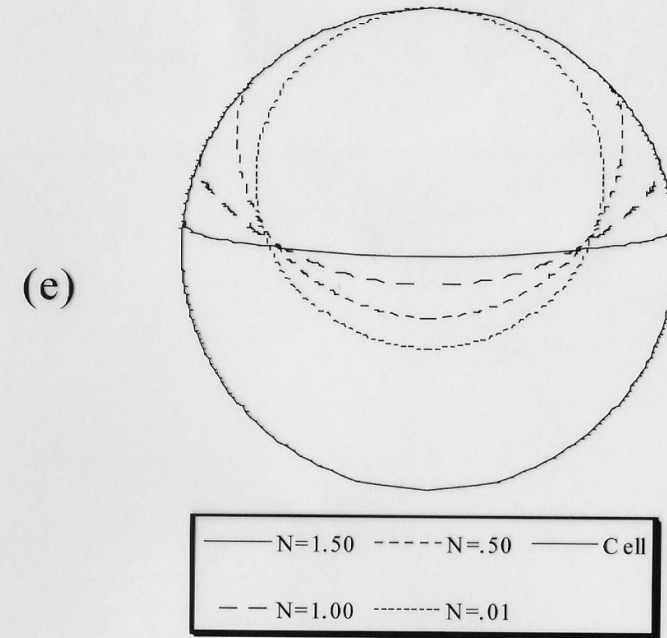
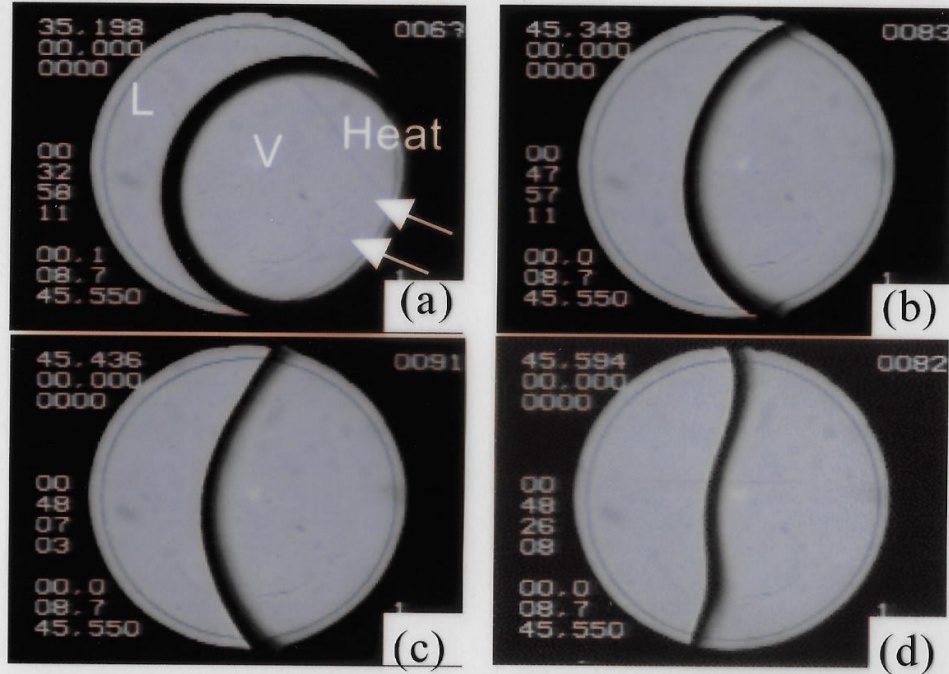


Etalement de la bulle de vapeur sur une paroi chauffante sous l'action de la force de recul de la vapeur.



Surchauffe observée lors d'une trempe thermique de $0,1^\circ\text{C}$ dans une cellule de SF_6 initialement à 10°C sous son point critique : la température du gaz est supérieure à la paroi chauffante.

Expérience



Déformation de l'interface liquide – vapeur sous l'action de la force de recul.

(a-d) : Fluide SF6 en apesanteur soumis à un flux de chaleur.

(a) : $T-T_c = 10,4$ K, (b) $T-T_c = 0,25$ K, (c) $T-T_c = 0,15$ K, (d) $T-T_c \approx 0$.

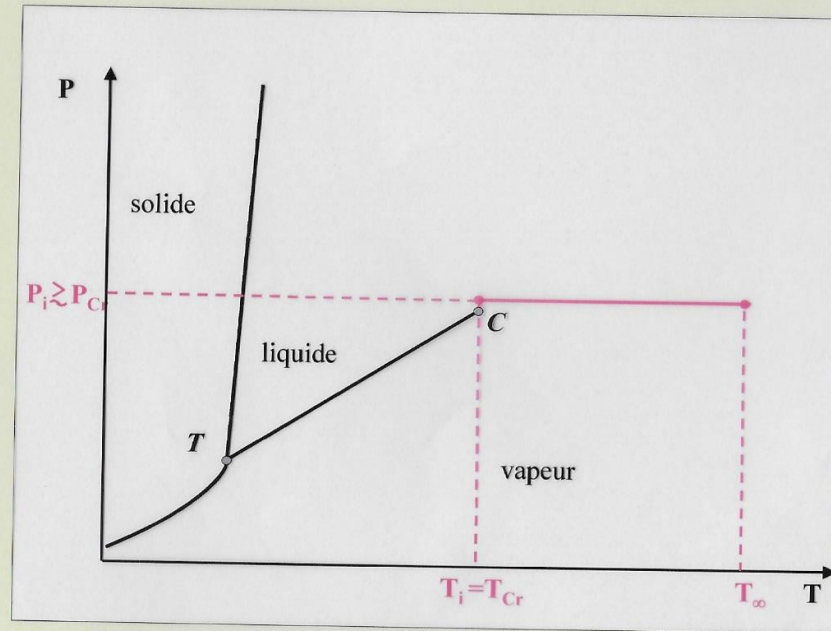
(e) : simulation 2D : Le paramètre N varie comme la différence $(T-T_c) / T_c$.

Fraction volumique de la vapeur : 0,5. L'angle de contact réel est zéro.

EXPANSION D'UNE GOUTTE SOUS PRESSION CONSTANTE SUPERCRITIQUE

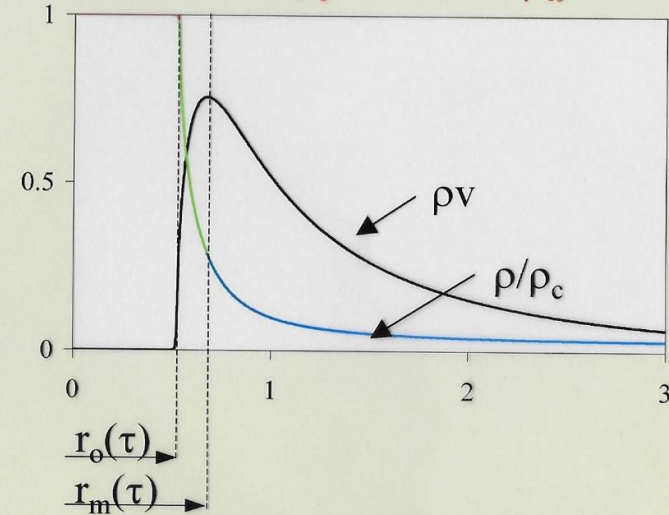
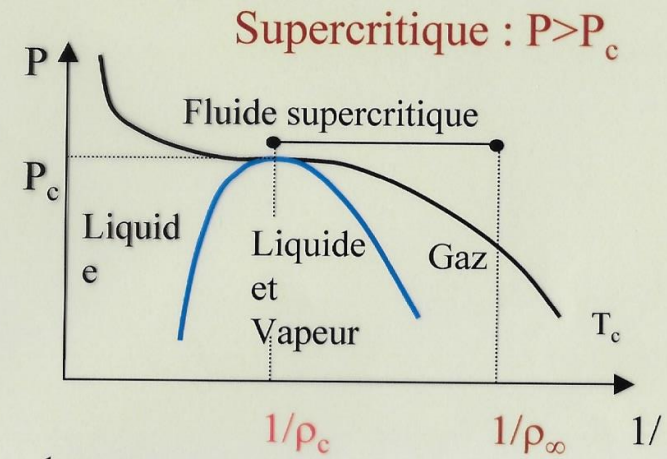
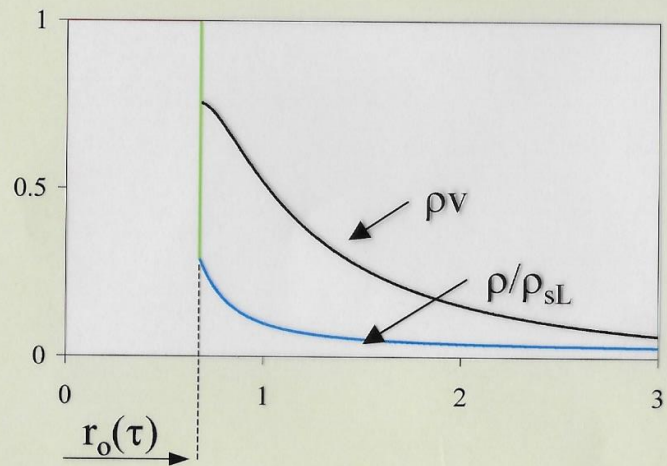
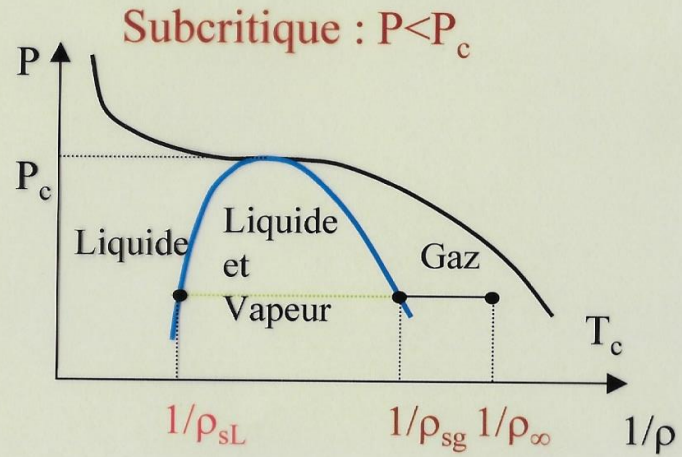
1. Goutte proche critique à l'état initial

Thèse de Stéphane Préau 2003



$$C_{pr} \rightarrow \infty$$
$$\lambda \rightarrow \infty$$
$$T_{sat} = T_c$$
$$L = 0$$
$$\Delta\rho = 0$$

Evaporation d'une goutte : cas subcritique et supercritique



Traitement des équations

Hypothèses : ★ Configuration isobare

$$\star \gamma_{\infty} = \frac{t_{diff}(\rho_{\infty})}{t_{vie}} \ll 1$$

Cas subcritique

★ L'interface
⇒ Flux de masse et d'énergie

Cas supercritique

★ L'interface épaisse
Traitement des équations
Hypothèse : stationnarité dans le repère

$$X = \frac{r - r_o(\tau)}{r_m(\tau) - r_o(\tau)} \Rightarrow \text{Flux en } r_m(\tau)$$

★ Zone gazeuse

★ Zone
extérieure

Traitement des équations
Hypothèse quasi-stationnaire

Résultats

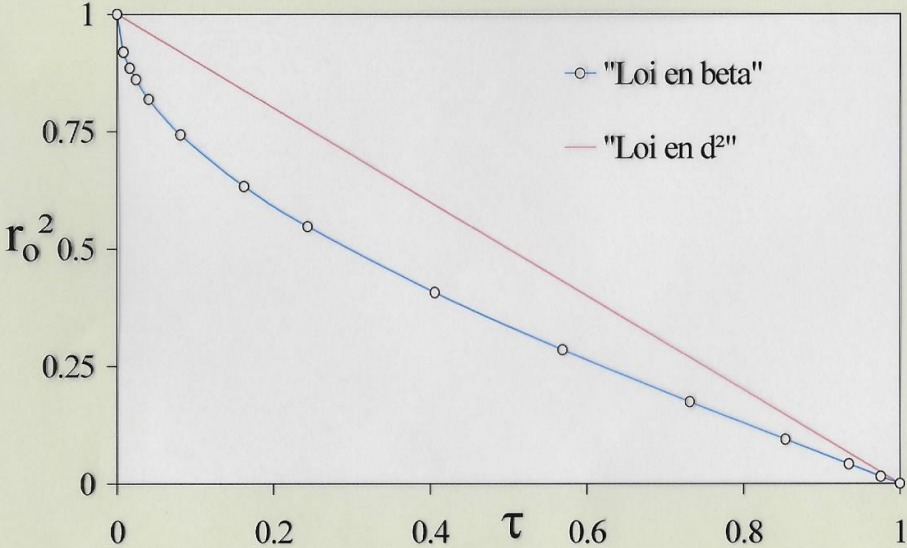
Cas subcritique

★ $r_o^2 = 1 - \tau$

Cas supercritique

★ $r_o^\beta - \beta r_o = (1 - \beta)\sqrt{1 - \tau}$

★ $r_m^2 = 1 - \tau$



- Conclusions

Détermination d'une loi de régression pour le rayon de la goutte. Appliquée aux cas limites (situations subcritiques, $\beta \gg 1$), cette loi devient la "loi en d^2 ". Pour des pressions légèrement sub ou supercritiques, $\beta = O(1)$.

- Perspectives

- Application à l'évaporation dans les mélanges sous haute pression (ex : O_2 liquide dans H_2).

- Détermination d'une tension de surface effective dans des conditions supercritiques.

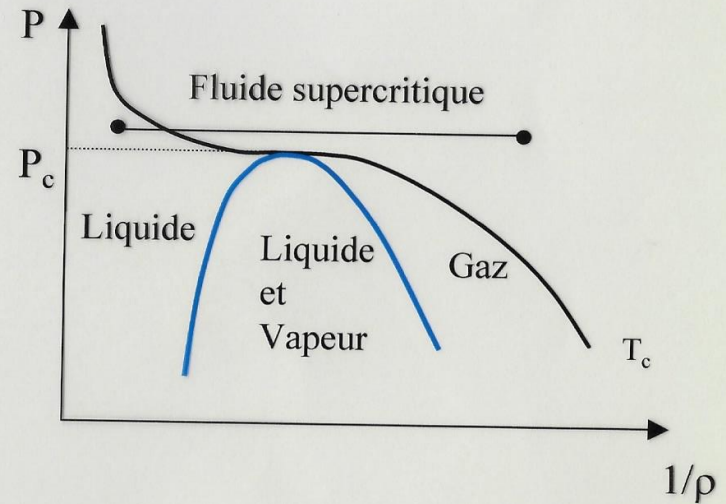
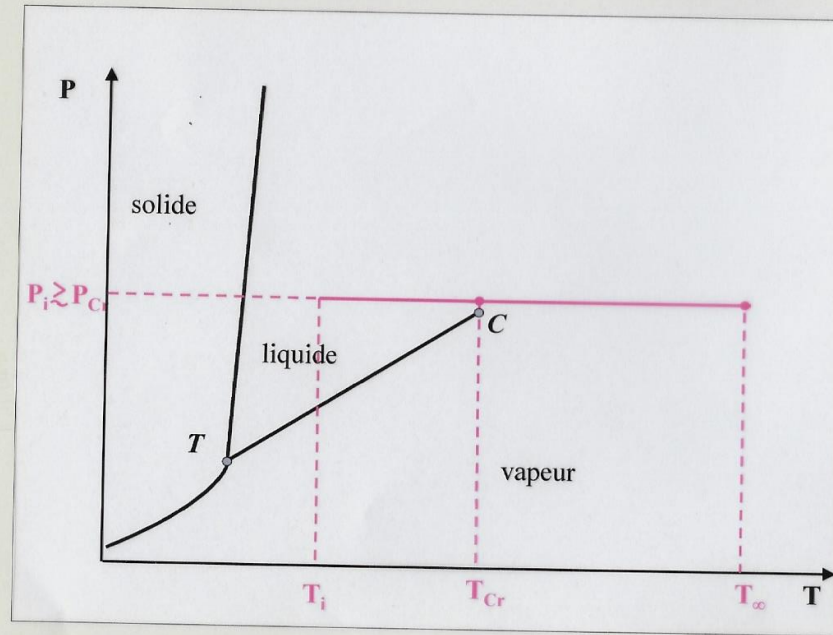
Tension superficielle effective



*Une goutte thermique : la goutte froide à -7°C tombant dans le même
Liquide initialement à 21°C (Kojima, Hinch et Acrivos, 1984)*

2. Goutte froide à l'état initial

Thèse d'habilitation de Amah D'Almeida, Université de Lomé (Togo)



Expansion d'une poche de fluide réel sous pression constante supercritique

Dans certains foyers de combustion, des gouttes liquides (de combustible ou de comburant) sont injectées dans une atmosphère très chaude et à pression supérieure à la pression critique du liquide considéré. Ces gouttes apparaissent comme des poches fluides en mouvement et en expansion, sans interface de changement de phase.

Le cas où la goutte initialement sphérique se trouve dans les conditions critiques et s'épand de façon isobare, en restant sphérique, dans le même fluide au repos de température à l'infini très supérieure à la température critique, a été étudié.

On se propose d'étendre ici l'étude au cas où la température initiale de la goutte est inférieure à la température critique et où la pression ambiante est supérieure à la pression critique. Cette situation est assez représentative de moteurs cryogéniques (fusée Ariane par exemple) et de moteurs Diesel.

Dans la réalité, l'existence d'un écoulement turbulent extérieur et l'absence de tension superficielle conduisent à une rupture de la symétrie sphérique et à l'épluchage de la poche. Néanmoins on supposera ici que la poche reste sphérique, pour simplifier mais aussi pour établir des lois d'évolution qui pourront être introduites dans des modèles plus complexes incluant la turbulence.