

TRANSFERTS DE MASSE
ET DE CHALEUR COUPLES
Fermeture des équations locales

Hervé Lemonnier

DTN/SE2T, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble Cedex 9

Tél. 04 38 78 45 40, *herve.lemonnier@cea.fr*

<http://herve.lemonnier.sci.free.fr/TMC/TMC.htm>

Phelma, 2010-2011

BILANS GLOBAUX

Modèle à 1 fluide.

- Bilan des espèces.
- Bilan de masse du mélange.
- Bilan de quantité de mouvement.
- Bilan du moment de la quantité de mouvement.
- Bilan d'énergie totale.
- Second principe et bilan d'entropie.

Remarques

- Enoncés pour un volume matériel (système fermé).
- Enoncés équivalents pour un volume arbitraire (système ouvert).

DEFINITION DE L'ENTROPIE

Pour un système fermé, et pour une transformation réversible

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Transformation réversible : continûment à l'équilibre thermodynamique

- T : température de la source et du système
- Q : chaleur **apportée** au système
- Définit l'entropie

Pour une transformation réversible infinitésimale

$$dQ = C_p dT - h dp = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

d'où

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Construction de l'équation d'état : voir l'étude de la réaction chimique du gaz à l'eau.

SECOND PRINCIPE

Pour un système fermé et une transformation quelconque (réelle)

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Transformation réversible : égalité

Autre formulation :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i, \quad \Delta S_i \geq 0$$

- ΔS_e : apport d'entropie de l'extérieur,
- moralement Q/T . Chez certains auteurs c'est Q/T par définition.
- flux d'un certain vecteur, \mathbf{j}_s .
- ΔS_i : apport interne, sources d'irréversibilité, σ .

Expression du second principe :

$$\sigma \geq 0$$

BILAN D'ENTROPIE ET SECOND PRINCIPE

Le taux de variation de l'entropie est égal, à la somme du débit net d'entropie entrant, de l'apport d'entropie de l'extérieur et de la production interne ($\forall V$).

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho s \, dV = - \int_S \rho s (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} \, dS - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s \, dS + \int_V \frac{q'''}{T} \, dV + \int_V \sigma \, dV$$

Expression du second principe,

$$\sigma \geq 0.$$

Remarque : q''' : autres sources de chaleur, autres que celles relatives aux transitions de phases et aux réactions chimiques.

EQUATIONS LOCALES PRIMAIRES

Forme générale des équations de bilan (5+1)

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \psi dV = - \int_S \mathbf{n} \cdot \rho(\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \psi dS - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_\psi dS + \int_V \phi_\psi dV.$$

Bilan	ψ	\mathbf{j}_ψ	ϕ_ψ
Masse	1		
Esp. α	ω_α	\mathbf{j}_α	r_α
Q. de M. linéaire	\mathbf{v}	$-\mathbb{T}$	$\rho \mathbf{g}$
Q. de M. angulaire	$\mathbf{r} \times \mathbf{v}$	$-\mathbb{T} \cdot \mathbb{R}^{(*)}$	$\mathbf{r} \times \rho \mathbf{g}$
Energie totale	$u + \frac{1}{2} v^2$	$\mathbf{q} - \mathbb{T} \cdot \mathbf{v}$	$\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{v} + q''''$
Entropie	s	\mathbf{j}_s	$\sigma + \frac{q''''}{T}$

$$(*)\mathbb{R}, R_{ij} = \epsilon_{ijk} r_k$$

EQUATIONS LOCALES PRIMAIRES

Règle de Leibniz,

$$\int_V \frac{\partial \rho \psi}{\partial t} dV = - \int_S \mathbf{n} \cdot \rho \mathbf{v} \psi dS - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_\psi dS + \int_V \phi_\psi dV.$$

Théorème de Gauss, $\forall V \subset D_f$,

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \psi) + \nabla \cdot \mathbf{j}_\psi - \phi_\psi \right] dV = 0$$

Equations locales instantanées *primaires*,

$$\boxed{\frac{\partial \rho \psi}{\partial t} = \underbrace{-\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \psi)}_{\text{Convection}} \underbrace{-\nabla \cdot \mathbf{j}_\psi}_{\text{Diffusion}} \underbrace{+\phi_\psi}_{\text{Source}} = 0}$$

Interprétation : bilan sur un volume infinitésimal (fixe), **strictement équivalent** aux bilans globaux.

FLUX TOTAL

Forme dite des flux totaux

$$\frac{\partial \rho \psi}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{\psi}^t + \phi_{\psi}$$

Bilan	flux total	flux convectif	flux diffusif
	\mathbf{j}_{ψ}^t	$\rho \psi \mathbf{v}$	\mathbf{j}_{ψ}
Masse	$\mathbf{n} =$	$\rho \mathbf{v}$	
Espèce	$\mathbf{n}_{\alpha} =$	$\rho \omega_{\alpha} \mathbf{v}$	\mathbf{j}_{α}
Q. de mvt	$\phi =$	$\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$	$-\mathbb{T}$
Energie	$\mathbf{e} =$	$\rho \mathbf{v} \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right)$	$\mathbf{q} - \mathbb{T} \cdot \mathbf{v}$
Entropie	$\mathbf{j}_s^t =$	$\rho s \mathbf{v}$	\mathbf{j}_s

FORME CONVECTIVE

Bilan de masse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v})$$

Développement de l'équation de bilan,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho \psi}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \psi) - \nabla \cdot \mathbf{j}_\psi + \phi_\psi \\ \rho \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\psi \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) - \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \psi - \nabla \cdot \mathbf{j}_\psi + \phi_\psi \end{aligned}$$

Dérivée convective :

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f$$

$$\boxed{\rho \frac{D\psi}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\psi + \phi_\psi}$$

Interprétation : bilan sur un volume matériel infinitésimal, flux moléculaires seuls.

PROBLEMATIQUE DE LA FERMETURE

- Les équations de bilan font intervenir des variables locales : \mathbf{v} , \mathbf{v}_α , p , u , etc.
- Des flux moléculaires inconnus : \mathbf{j}_α , \mathbb{T} , \mathbf{q} , \mathbf{j}_s ,
- Des sources inconnues, r_α , σ .
- L'application des principes fondamentaux ne permet pas de donner l'expression de ces flux. Le système d'équations de bilan n'est pas *fermé*.
- Une interprétation étendue du second principe permet,
 - De proposer une classe de fermeture possible.
 - De fournir les conditions locales de l'équilibre thermodynamique.
 - De contraindre les relations possibles pour assurer le retour à l'équilibre thermodynamique.

SOURCES D'ENTROPIE ET FERMETURE

- Bilan sous forme convective, masse, matière, qdm, énergie : equations primaires
- Equations secondaires : énergie mécanique, énergie interne, équation de la chaleur. Organigramme des équations de la MMC.
- Hypothèse de l'équilibre local et bilan d'entropie.
- Identification des flux et sources d'entropie, \mathbf{j}_s et σ .
- Hypothèse de linéarité entre déséquilibres et flux.
- Forme des flux et contraintes sur les propriétés de transport des fluides.

BILAN DE MASSE CONVECTIF

- Bilan de masse local (équation de continuité)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v}$$

- Volume massique : $v = \frac{1}{\rho} = \tilde{V}$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \nabla \rho$$

- La divergence de la vitesse est liée au taux de dilatation.

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \nabla \cdot \mathbf{v}$$

BILAN DE MATIÈRE

- Bilan de matière, $\rho_\alpha = \rho\omega_\alpha$

$$\frac{\partial \rho\omega_\alpha}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho\omega_\alpha \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + r_\alpha$$

- Forme convective,

$$\rho \frac{D\omega_\alpha}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + r_\alpha$$

- Somme des bilans de matière,
 - Par définition de \mathbf{j}_α , $\sum \mathbf{j}_\alpha = 0$
 - En conséquence : $\sum r_\alpha = 0$
- Pas de création nette de matière, redistribution sur les composants.

BILAN DE QUANTITÉ DE MOUVEMENT

- Bilan de quantité de mouvement, (avec la loi de Navier, équations de Navier-Stokes)

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbb{T} + \rho \mathbf{g}$$

- Tenseur des contraintes : $\mathbb{T} = -p\mathbb{I} + \mathbb{V}$
- Forces de volume : $\rho \mathbf{g}$, différentes : $\sum \rho_\alpha \mathbf{g}_\alpha$
- Forme convective,

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \nabla \cdot \mathbb{T} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha}$$

BILAN D'ÉNERGIE TOTALE

- Application du premier principe

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) = -\nabla \cdot \left(\rho \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) \mathbf{v} \right) - \nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) + \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{v}.$$

- Forme convective, forces de volume différentes,

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}.$$

- Puissance thermique apportée : $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}$
- Puissance des contraintes : $\mathbf{n} \cdot \mathbb{T} \cdot \mathbf{v}$
- Puissance des forces de volume : $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}$

BILAN D'ÉNERGIE MÉCANIQUE

- Equation secondaire, déduite du bilan de qdm
- Produit scalaire du bilan de qdm par la vitesse

$$\mathbf{v} \cdot \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = (\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}$$

- Forme convective,

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) = (\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}$$

- Théorème de l'énergie cinétique
- Produit sous certaines conditions l'équation de Bernoulli.

BILAN D'ÉNERGIE INTERNE

- Equation secondaire, soustraction des bilans : énergie totale et énergie mécanique.
- Développement du produit :

$$\underbrace{\nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v})}_{\text{én. totale}} = \underbrace{(\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v}}_{\text{én. cinét.}} + \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v}$$

- Décomposition du tenseur des contraintes $\mathbb{T} = -p\mathbb{I} + \mathbb{V}$
- Forme convective,

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{g}_{\alpha}$$

- Interprétation : comparaison des bilans d'énergie mécanique et d'énergie interne. Le dernier terme est nul si forces de volume identiques

ENERGIE MÉCANIQUE ET INTERNE

- Energie mécanique (cinétique) :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) = \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v} + p \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}$$

- Energie interne :

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} - p \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}$$

- Somme : énergie totale

- Redistribution d'énergie :

- puissance de compression du fluide (transfert réversible) : $\frac{p}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{v} = p \frac{Dv}{Dt}$.
- source de chaleur liée à la puissance des efforts visqueux (transfert irréversible): $\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}$. Puits d'énergie mécanique, source énergie interne (second principe).

BILAN D'ENTHALPIE

- Déduite du bilan d'énergie interne
- On introduit l'enthalpie massique : $h = u + \frac{p}{\rho}$
- On utilise le bilan de masse convectif pour éliminer $\frac{Dv}{Dt}$

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{Dp}{Dt} - p \nabla \cdot \mathbf{v}$$

- On reporte dans le bilan d'énergie interne,

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \frac{Dp}{Dt} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha}$$

EQUATION DE LA CHALEUR

- L'enthalpie est une fonction d'état $h = \hat{H}(p, T, \omega_\alpha)$

$$d\hat{H} = \hat{C}_P dT + \left(\hat{V} - T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_{p, \omega_\beta} \right) dp + \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_\alpha}{\mathcal{M}_\alpha} d\omega_\alpha$$

- On élimine l'enthalpie et les dérivées de T , ω_α et v

$$\rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, \omega_\beta} \frac{Dp}{Dt} + \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_\alpha}{\mathcal{M}_\alpha} (\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha - r_\alpha) + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha$$

- Cete équation gouverne l'ensemble des transferts de chaleur : solide, liquide, gaz.
- $\sum \frac{\bar{H}_\alpha}{\mathcal{M}_\alpha} r_\alpha$: Chaleur produite par les réactions chimiques.
Décrite par le modèle thermodynamique.

EQUATION D'ENTROPIE

- Bilan d'énergie interne
- Hypothèse d'équilibre local : On peut encore utiliser l'équation caractéristique pour les états hors équilibre.

$$U(S, V, n_1, n_2, \dots), \quad d\hat{U} = Td\hat{S} - pd\hat{V} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}} d\omega_{\alpha}$$

- On exprime la variation d'entropie en fonction de celles de u , v et ω_{α}

$$\frac{Du}{Dt} = T \frac{Ds}{Dt} - p \frac{Dv}{Dt} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{D\omega_{\alpha}}{Dt}$$

- On élimine u , v et ω_{α} à l'aide des bilans de masse, de matière et d'énergie interne.

$$T\rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}} (\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha} - r_{\alpha})$$

FLUX ET SOURCE D'ENTROPIE

- On considère le second principe sous forme convective,

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s + \sigma, \quad \sigma \geq 0$$

- On identifie \mathbf{j}_s et σ . Forme de [Curtiss & Bird \(1999\)](#), voir aussi [Bird *et al.* \(2007\)](#).

$$\mathbf{j}_s = \frac{1}{T} \left(\mathbf{q}_T - \sum_{\alpha} \frac{\bar{S}_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}} \right), \quad \mathbf{q} = \mathbf{q}_T + \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}}$$
$$T\sigma = -\mathbf{q}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \frac{c\tilde{R}T}{\rho_{\alpha}} \mathbf{d}_{\alpha} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}} r_{\alpha}$$

- Cas particuliers : 1 seul constituant
- Flux diffusif : flux de chaleur et effet convectif différentiel.
- Couplages transferts de masse et de chaleur

EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

- Sources d'entropie :

$$T\sigma = -\mathbf{q}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \frac{c\tilde{R}T}{\rho_{\alpha}} \mathbf{d}_{\alpha} - \sum_{\alpha} r_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}}$$

- Forces motrices du transfert de masse, $\sum \mathbf{d}_{\alpha} = 0$, Gibbs-Duhem.

$$c\tilde{R}T \mathbf{d}_{\alpha} = c_{\alpha} T \nabla \left(\frac{\bar{G}_{\alpha}}{T} \right) + c_{\alpha} \bar{H}_{\alpha} \frac{\nabla T}{T} - \omega_{\alpha} \nabla p + \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} - \omega_{\alpha} \sum_{\beta} \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta}$$

- Equilibre thermodynamique : $\sigma = 0$,
 - uniformité : T, \mathbf{v}
 - réaction chimiques à l'équilibre : $r_{\alpha} = 0$
 - $\mathbf{d}_{\alpha} = 0$, uniformité de μ_{α}, p , (forces de volume identiques)

FORCES MOTRICES ET FLUX

- Sources d'entropie, association : force motrice (généralisée) \times flux.

Force	Flux	Ordre
∇T	\mathbf{q}_T	1
$\nabla \mathbf{v}$	\mathbb{V}	2
$\mathbf{d}_\alpha \propto \nabla \mu_\alpha + \dots$	\mathbf{j}_α	1
\mathcal{A}	r	0

- Hypothèses de la thermodynamique des processus irréversibles :
- Relation linéaire entre forces et flux, principes de Curie et d'Onsager,
 - r, \mathbb{V} , linéaires en \mathcal{A} et $\nabla \mathbf{v}$, ont les supposera indépendants.
 - $\mathbf{q}_T, \mathbf{j}_\alpha$ linéaires en ∇T et \mathbf{d}_α .
- Transferts de masse et de chaleur sont couplés.
- Second principe : positivité des sources d'entropie, sens des transferts.

DISSIPATION VISQUEUSE

$$\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} \geq 0$$

- Source de chaleur liée la dissipation visqueuse (bilan d'énergie interne), $p \nabla \cdot \mathbf{v}$ réversible.
- $V_{ij} = \mu_{ijkl} v_{,lk}$, 81 coefficients de viscosité
- $\mathbb{V} = 0$ pour une rotation solide, isotropie : 2 coefficients, propriétés de transport,
- Loi de Navier

$$\mathbb{V} = \mu(\nabla \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla) + (\zeta - \frac{2}{3}\mu) \nabla \cdot \mathbf{v}$$

- Positivité de la source d'entropie,

$$\mu \geq 0, \quad \zeta \geq 0$$

- Le couplage avec la réaction chimique n'a pas été étudié.

IRRÉVERSIBILITÉ D'ORIGINE CHIMIQUE

$$-\sum_{\alpha} r_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{T \mathcal{M}_{\alpha}} = -R \frac{\mathcal{A}}{T} \geq 0$$

- r_{α} pas indépendants, si 1 réaction chimique,

$$\sum_{\alpha} a'_{\alpha} A_{\alpha} \rightleftharpoons \sum_{\alpha} a''_{\alpha} A_{\alpha}, \quad a_{\alpha} = a''_{\alpha} - a'_{\alpha}.$$

- Taux de production molaires liées par la relation stoechiométrique,

$$\frac{R_1}{a_1} = \frac{R_2}{a_2} = \dots = \frac{R_i}{a_i} = \dots = R, \quad i \in [1, N]/a_i \neq 0, \quad R_{\alpha} = r_{\alpha}/\mathcal{M}_{\alpha}$$

- Affinité : $\mathcal{A} = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \mu_{\alpha}$, $\mathcal{A} = 0$, loi d'action de masse
- Taux de production au voisinage de l'équilibre,

$$R = -\frac{R_E \mathcal{A}}{RT}, \quad R_E \geq 0$$

- Lois de déplacement des équilibres chimiques.

IRRÉVERSIBILITÉ TRANSF. DE MASSE ET DE CHALEUR

- Choix des variables de déséquilibre,
 - Bird *et al.* (2007) : $\nabla T, \mathbf{d}_\alpha$
 - Landau & Lifchitz (1971) : $\nabla T, \nabla \mu$
- Cas particulier : 2 constituants,

$$\sigma = -(\mathbf{q} - \mu \mathbf{j}) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \mu'}{T} - \frac{r\mu}{T}$$

- Définitions,

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 = -\mathbf{j}_2, \quad r = r_1 = -r_2, \quad \mu = \frac{\mu_1}{M_1} - \frac{\mu_2}{M_2}, \quad \mathbf{g} = \mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2 = -\nabla V, \quad \mu' = \mu + V$$

FERMETURE DES FLUX DE CHALEUR ET DE MASSE

- Linéarité forces et flux, isotropie 4 coefficients phénoménologiques,

$$\mathbf{j} = -\alpha T \frac{\nabla \mu'}{T} - \beta T^2 \frac{\nabla T}{T^2}$$
$$\mathbf{q} - \mathbf{j}\mu = -\delta T \frac{\nabla \mu'}{T} - \gamma T^2 \frac{\nabla T}{T^2}$$

- Principe d'Onsager, symétrie des coefficients cinétiques, 3 coefficients,

$$\beta T^2 = \delta T$$

- Elimination $\nabla \mu'$ pour le flux de chaleur, [Landau & Lifchitz \(1971\)](#),

$$\mathbf{j} = -\alpha \nabla \mu' - \beta \nabla T, \quad \nabla \mu' = -\frac{\mathbf{j} + \beta \nabla T}{\alpha}$$
$$\mathbf{q} = \left(\mu + \frac{\beta T}{\alpha} \right) \mathbf{j} - \kappa \nabla T, \quad \kappa = \gamma - \frac{\beta^2 T}{\alpha}$$

- $\mathbf{j} = 0$, κ , conductivité thermique, loi de Fourier.

SOURCE D'ENTROPIE MASSE ET CHALEUR

- Sources d'entropie

$$\sigma = \kappa \frac{\nabla T^2}{T^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{\alpha T} \geq 0$$

- Conséquences,

$$\kappa \geq 0, \quad \alpha \geq 0.$$

- Expression des flux : $\mu(T, p, \omega)$,

$$\nabla \mu' = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T} \nabla \omega + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} \nabla T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{\omega,T} \nabla p - \mathbf{g}$$

FLUX DE MASSE

- Expression finale du flux de masse,

$$\mathbf{j} = -\rho D \left[\nabla\omega + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p - \mathbf{g} \left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega} \right)_{p,T}^{-1} \right]$$

- D : Coefficient de diffusion binaire, propriété de transport (m^2/s),

$$\alpha \left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega} \right)_{p,T} = \rho D, \quad \alpha \geq 0 \Rightarrow D \geq 0$$

- 4 contributions au transfert de masse (comme \mathbf{d}_α)
 - Gradient de composition, Loi de Fick
 - Thermo-diffusion, effet Soret, $k_T < > 0$, 10^{-2} gaz, 1 liquides
 - Diffusion barométrique, k_P ne dépend que de l'EOS.
 - Diffusion forcée, ions sous champ électrique.
- Applications industrielles : séparation isotopique par diffusion et ultra-centrifugation, électrophorèse.

FLUX DE CHALEUR

- Expression du flux de chaleur,

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \mathbf{j} \left[\frac{\overline{H}_1}{\mathcal{M}_1} - \frac{\overline{H}_2}{\mathcal{M}_2} + k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T} \right]$$

- Loi de Fourier,
- Contribution du transfert de masse au flux de chaleur, $\sum_1^2 j_\alpha \frac{\overline{H}_\alpha}{\mathcal{M}_\alpha}$
- Effet croisé symétrique de l'effet Soret, effet Dufour.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX

Théorie la plus cohérente : Bird *et al.* (2007)

- Transfert de masse, loi de Fick généralisée :

$$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha \sum_{\beta} \mathbb{D}_{\alpha\beta} \mathbf{d}_\beta + D_\alpha^T \frac{\nabla T}{T}$$

- Transfert de chaleur, loi de Fourier généralisée :

$$\mathbf{q} = -k \nabla T + \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_\alpha \mathbf{j}_\alpha}{M_\alpha} + \mathbf{q}_D$$

- Par l'intermédiaire de \mathbf{d}_α , 4 contribution au transfert de masse.
- Pour N constituants, l'orientation de \mathbf{j}_α et $\nabla \omega_\alpha$ arbitraire. Nouvelles configurations :
 - *Diffusion inverse* : une espèce peut diffuser dans le sens du gradient
 - *Diffusion osmotique* : transfert de masse, $\mathbf{j}_\alpha \neq 0$ bien que ω_α uniforme.
 - *Barrière de diffusion* : pas de transfert de masse alors qu'il existe un gradient de concentration.

L'ESSENTIEL À RETENIR

- Les bilans globaux : expression des principes fondamentaux.
- Les équations locales possèdent la même signification et s'en déduisent par équivalence.
- Les équations de bilan locales et instantanées ne sont pas fermées.
- L'utilisation du second principe et son interprétation par la TPI, fournit des relations de fermeture générales qui rendent compte des observations.
- Les relations phénoménologiques connues sont validées (Navier, Fourier, Fick) dans un cadre théorique cohérent.
- Problèmes ouverts :
 - Les propriétés de transport doivent être déterminées par ailleurs, hors MMC : expérience et théorie cinétique des gaz p. ex.
 - Transports turbulents ...

REFERENCES

- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. 2007. *Transport phenomena*. Revised second edn. John Wiley & Sons.
- Curtiss, C. F., & Bird, R. B. 1999. Multicomponent diffusion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2515–2522. voir erratta *Ind. Eng. Chem. Res* 2001, 40, 1791.
- Landau, L., & Lifchitz, E. 1971. *Mécanique des fluides*. MIR.

TRANSPORT PHENOMENA

www.scribd.com/doc/4790039/Bird-Stewart-Lightfoot-Transport-Phenomena-2nd-Ed-2002