

Etablissement du bilan d'entropie pour un mélange de fluides

18 novembre 2009

Hervé Lemonnier, DTN/SE2T, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble cedex 9, France
Phone: +33 (0)4 38 78 45 40, Fax: +33 (0)4 38 78 50 45, E-Mail: herve.lemonnier@cea.fr
mises à jour : herve.lemonnier.sci.free.fr/TMC/TMC.htm

1 Introduction

L'objet de cette note est de décrire l'établissement du bilan d'entropie pour un mélange de fluides et d'analyser les conséquences de ce bilan sur la modélisation des flux de matière et de chaleur dans un mélange de fluides quelconques. On procède selon les étapes suivantes.

- L'établissement du bilan d'entropie.
- Discussion des conditions d'équilibre thermodynamique et des différentes sources d'irréversibilité.
- L'utilisation de la thermodynamique des phénomènes irréversible, pour proposer des relations permettant d'exprimer les flux de masse et de chaleur.
- Pour un mélange à deux constituants seulement, établissement des expressions des flux de chaleur et de masse et leur interprétation physique.

La principale difficulté de l'établissement ne provient pas de tant des calculs algébriques, un peu lourds, qu'il faut savoir effectuer, que de l'identification des différentes hypothèses nécessaires à l'obtention du résultat et la signification physique des résultats. Cette note a été rédigée pour essayer d'éclairer ce sujet dont l'abord n'est pas totalement intuitif.

On se limitera, dans cette note, au cas d'un mélange de deux constituants et on suivra le développement de [Landau & Lifchitz \(1971, §58-59\)](#). Cette limitation permet dans un premier temps de faciliter les calculs et de fournir une interprétation physique complète des phénomènes. Le cas des mélanges réels à N constituants est traité par [Bird *et al.* \(2007, Ch. 24\)](#) et la technique de calcul algébrique est notablement plus compliquée. On conseille alors de suivre les étapes intermédiaires de ce calcul données par [Curtiss & Bird \(1999\)](#). On trouvera de plus un exposé des principes de la thermodynamique des phénomènes irréversibles dans [Dreyfus & Lacaze \(1971, Ch. XIV\)](#) ou avec davantage de domaines d'application, notamment pour le génie chimique, dans [Zahra & Mathieu \(1989\)](#). Landau a également travaillé personnellement sur ce sujet. On trouve un exposé de cette théorie dans [Landau & Lifchitz \(1971, §58\)](#) avec plusieurs références à [Landau & Lifchitz \(1967\)](#).

L'objectif de cette note est de justifier les expressions des flux de chaleur et de masse fournies sans justification par [Welty *et al.* \(1976, eq. 26-63\)](#) ou encore dans le cas particulier des mélanges de fluides parfaits pour les applications de combustion par [Kuo \(2005, eq. 3-61\)](#). Les résultats généraux de [Bird *et al.* \(2007\)](#) obtenus pour N constituants sont difficile à appréhender. En donnant des résultats simplifiés cette note permet d'illustrer également ces résultats.

2 Application de la thermodynamique à la mécanique des milieux continus

L'objet principal de la thermodynamique est de décrire les systèmes en équilibre et de donner des relations, énergétiques notamment, entre ces états.

- Les états d'équilibres d'un *système*, sont caractérisés par les observations suivantes.
 - Pour un état d'équilibre, on sait définir (mesurer) des variables d'état, p , T , V , etc.
 - contre-exemples : diffusion de la chaleur dans une barre. La température du système n'est pas définie puisque non uniforme. Plus généralement les systèmes non homogènes. et les situations où existent des gradients dans le système.
- Les états d'équilibre sont liés par une relation d'état $f(p,V,T) = 0$. Cette observation est une constatation expérimentale.
- Le premier principe relie des états d'équilibres (A-B) et postule l'existence de U , l'énergie interne, qui exprime le coût énergétique de la transformation de A à B. D'après le principe, le coût est indépendant de la façon dont on est passé de A à B. On peut, sur tout le trajet, rester à chaque étapes à l'équilibre (transformation réversible) ou non, auquel cas on ne peut pas définir, lors des étapes intermédiaires la valeur des variables d'état.
- Le second principe permet de distinguer l'état initial de l'état final, soit le sens de l'évolution. Il postule l'existence de S , l'entropie. Pour un système fermé et isolé, l'entropie ne peut que croître. L'état d'équilibre de ce système est atteint quand l'entropie est maximum.
- Conséquences
 - La plupart des *formules* différentielles de thermodynamiques ne sont valables que pour des successions d'états d'équilibres (transformations réversibles). C'est notamment le cas de celle relative à la chaleur.
 - On ne peut pas calculer la *vitesse* d'évolution du système : ni le temps, ni les propriétés de transport n'apparaissent en thermodynamique.

La thermodynamique des processus irréversibles a pour objet de lever certaines restrictions de la thermodynamique classique et de faciliter son application à la mécanique des milieux continus. Elle permet, sous certaines hypothèse, de fermer les équations de bilan locales.

- On sait définir (mesurer) *localement* p , T , V , etc.
- Postulat de quasi-équilibre local : L'équation d'état ou la fonction caractéristique du système s'appliquent encore à ces états locaux. (gradients *petits*). Notamment,
 - Les états locaux sont liés par la relation d'état, $f(p,V,T) = 0$, établie pour un système à l'équilibre.
 - On peut calculer U et S par les formules reliant les états d'équilibre.
- Le second principe est appliqué et se traduit par une équation d'évolution de l'entropie.
- Les flux non convectifs : \mathbf{q} , \mathbb{V} , \mathbf{j}_α sont la conséquence des *forces* qui les engendrent ∇T , $\nabla \mathbf{v}$, $\nabla \mu_\alpha$
- La relation entre les flux et les forces peut être considérée comme linéaire (Onsager) pour de faibles écarts à l'équilibre. Elle est symétrique en général.
- Les couplages entre forces et flux sont restreints par le principe de Curie (\approx même ordre tensoriel)

Le second principe de la thermodynamique, comme les autres principes fondamentaux, s'applique à un système fermé, c'est-à-dire, un système qui n'échange pas de masse avec l'extérieur, ou à un système ouvert. Le volume matériel de la mécanique des milieux continus est un système fermé. En conséquence sa masse reste constante. La particule fluide est un autre nom d'un système fermé (de petite taille). En effet, soit, m , la masse de ce système, sa variation est donnée par,

$$\frac{dm}{dt} = \int_{V_m(t)} \rho dV = \int_{V_m(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{A_m(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = 0, \quad (1)$$

par application de la règle de Leibniz. L'expression locale du bilan de masse s'obtient par l'utilisation du théorème de Gauss. Cette relation étant vraie pour tout volume matériel considéré, ou pour toutes les particules fluides qui le composent. On en déduit les équations locales.

$$\frac{dm}{dt} = \int_{V_m(t)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right) dV = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (2)$$

Les formes intégrales ou locales (1) ou (2) sont équivalentes. On les a déduites l'une de l'autre par équivalence. L'interprétation des termes des équations locales ou intégrales sont identiques. L'équation locale est l'expression du principe pour un élément de volume dV infinitesimal fixe. On peut naturellement intégrer l'équation locale sur un volume quelconque, limité par une surface de cinématique arbitraire,

$$\frac{dm}{dt} = \int_{V(t)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right) dV = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV + \int_{A(t)} \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n} dA = 0, \quad (3)$$

où on rappelle que la quantité $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}$ est la vitesse géométrique de déplacement de l'interface. L'interprétation de cette équation est toujours identique: la variation de la masse du système est égale au débit-masse entrant. En particulier pour un volume fixe,

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \int_A \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = 0, \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho dV + \int_V \nabla \cdot \rho \mathbf{v} dV = 0 \quad (4)$$

Il est clair que cette expression du bilan de masse est encore équivalente à l'expression locale (2) et a le même contenu physique. Comme le volume considéré ici est fixe, on peut changer l'ordre de la dérivation et d'intégration et on retrouve l'expression du bilan de masse pour un volume fixe: le taux de variation de la masse est égal au débit-masse entrant. Si on était parti de cet énoncé du principe, on aurait retrouvé naturellement la même expression locale puisque les formes (1), (2) et (3) sont totalement équivalentes.

Toutes les équations de bilan possèdent une forme mathématique identique car elles expriment la variation d'une quantité donnée sur un volume quelconque. Cette variation résulte soit de processus internes au système soit d'apports sur la frontière du système. Par exemple, le bilan de masse de l'espèce A, s'écrit, sous forme locale,

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_A \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{j}_A + r_A \quad (5)$$

En intégrant terme à terme sur un volume fixe on obtient une interprétation directe de chaque terme. On applique le théorème de Gauss à chaque intégrale de surface.

$$\frac{dm_A}{dt} = - \int_A \rho_A \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA - \int_A \mathbf{j}_A \cdot \mathbf{n} dA + r_A \quad (6)$$

Les trois termes du second membre représentent respectivement,

- Le débit-masse de A entrant dans le système, par le simple mouvement d'ensemble ou de convection du mélange de fluides.

- Le débit-masse de A entrant dans le système en raison de l'agitation moléculaire. C'est la contribution au débit-masse relatif à la diffusion.
- La production interne au système, notamment liée ici aux réactions chimiques.

On peut également exprimer le bilan avec les variables massiques, c'est-à-dire celles qui sont relative à l'unité de masse. Pour la concentration massique de l'espèce A, la variable correspondante est la fraction massique $\omega_A = \rho_A/\rho$. Le bilan local s'écrit,

$$\frac{\partial \rho \omega_A}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \omega_A - \nabla \cdot \mathbf{j}_A + r_A \quad (7)$$

En intégrant sur un volume fixe,

$$\frac{dm_A}{dt} = - \int_A \rho \mathbf{v} \omega_A \cdot \mathbf{n} dA - \int_A \mathbf{j}_A \cdot \mathbf{n} dA + r_A \quad (8)$$

qui s'interprète identiquement à (6). On a donc l'habitude d'appeler,

- $\rho \mathbf{v} \omega_A$, le flux convectif de l'espèce A. Il représente l'apport de masse au système provenant du mouvement du fluide.
- \mathbf{j}_A , le flux diffusif de l'espèce A. Il représente les apports par transport moléculaires. Ce dernier résulte d'une différence de vitesse entre l'espèce A et le mélange.
- $\mathbf{n}_A = \rho \mathbf{v} \omega_A + \mathbf{j}_A$, le flux total de l'espèce A.
- r_A le taux de production volumique. Il représente l'apport de masse interne au système par réaction chimique. (la masse y était mais subitement on décide de ne plus l'appeler B mais A...)

3 Rappel des équations de bilan

On considère un mélange de N constituants. On rappelle que la concentration massique de l'espèce A est la masse volumique de l'espèce A dans le système considéré. On a $\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}$. La vitesse du centre de masse a été définie par $\rho \mathbf{v} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}$. Par construction, les flux de diffusion, $\mathbf{j}_{\alpha} = \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v})$ sont de somme nulle : $\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} = 0$. α varie par défaut de 1 à N .

3.1 Bilan de masse du mélange

Le bilan de masse du mélange s'écrit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (9)$$

En comparant cette équation avec la somme des équations de bilan de chaque espèce, on en déduit $\sum_{\alpha} r_{\alpha} = 0$. La divergence de $\rho \mathbf{v}$ est un scalaire qui s'écrit en fonction des composantes v_i de la vitesse,

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + v_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \quad (10)$$

où l'on somme sur les indices latins répétés. Le premier terme est un scalaire c'est le produit de ρ par la divergence de \mathbf{v} . Le second est un produit scalaire de la vitesse v par le gradient de ρ . On a donc,

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{v} = \rho \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho \quad (11)$$

En reportant dans le bilan de masse du mélange (9), on obtient,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (12)$$

En introduisant la dérivée matérielle d'une fonction quelconque f définie par,

$$\frac{Df}{Dt} \triangleq \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f, \quad (13)$$

on peut écrire le bilan de masse du mélange,

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (14)$$

De cette équation on peut obtenir une relation d'évolution pour le volume spécifique $v \triangleq 1/\rho$, par changement de variable, on a,

$$\frac{D(1/v)}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} = -\frac{1}{v^2} \frac{Dv}{Dt}, \quad \frac{Dv}{Dt} = v \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (15)$$

En multipliant par ρ , on obtient finalement, l'équation d'évolution du volume massique,

$$\boxed{\rho \frac{Dv}{Dt} = \nabla \cdot \mathbf{v}} \quad (16)$$

3.2 Bilan de masse des espèces

Le bilan de masse de l'espèce α , s'écrit,

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_\alpha \mathbf{v} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + r_\alpha \quad (17)$$

En introduisant la fraction massique $\rho_\alpha = \rho \omega_\alpha$,

$$\frac{\partial \rho \omega_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \omega_\alpha \mathbf{v} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + r_\alpha \quad (18)$$

En décomposant la divergence du produit $(\rho \mathbf{v}) \omega_\alpha$, on obtient aussi,

$$\frac{\partial \rho \omega_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \omega_\alpha \mathbf{v} = \rho \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + \omega_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \omega_\alpha + \omega_\alpha \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \quad (19)$$

En utilisant le bilan de masse du mélange, le second et quatrième terme s'éliminent, et on a,

$$\rho \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \omega_\alpha = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + r_\alpha \quad (20)$$

qui représente une équation d'évolution de la fraction massique. En introduisant la dérivée matérielle (13), on obtient,

$$\boxed{\rho \frac{D\omega_\alpha}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + r_\alpha} \quad (21)$$

3.3 Bilan de quantité de mouvement du mélange

Le bilan de quantité de mouvement du mélange s'écrit,

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = \nabla \cdot \mathbb{T} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \quad (22)$$

où $\mathbb{T} = -p\mathbb{I} + \mathbb{V}$ représente le tenseur des contraintes, et \mathbf{g}_{α} représente la force de volume s'exerçant sur l'espèce α . \mathbb{V} représente la partie visqueuse du tenseur des contraintes. \mathbb{V} représente aussi le flux de quantité de mouvement par diffusion. p est la pression. La divergence du tenseur $\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$ peut être décomposée en une somme de deux termes

$$[\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v}]_j = \frac{\partial}{\partial x_i} \rho v_i v_j = v_j \frac{\partial}{\partial x_i} \rho v_i + \rho v_i \frac{\partial}{\partial x_i} v_j = [\mathbf{v} \nabla \cdot \rho \mathbf{v}]_j + [\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}]_j \quad (23)$$

Le premier terme est le produit (externe) de la divergence de \mathbf{v} par le vecteur \mathbf{v} , le second est produit tensoriel de $\rho \mathbf{v}$ par $\nabla \mathbf{v}$. On a donc,

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}. \quad (24)$$

où on observe que le second et le troisième terme s'éliminent en raison du bilan de masse du mélange. On a donc,

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt}. \quad (25)$$

En décomposant le tenseur des contraintes en partie visqueuse et pression et en prenant la divergence on a,

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (-p\delta_{ij} + V_{ij}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} V_{ij}, \quad \nabla \cdot (-p\mathbb{I} + \mathbb{V}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbb{V} \quad (26)$$

En reportant cette expression dans le bilan de quantité de mouvement (22) et en tenant compte de (25), on obtient l'équation d'évolution de \mathbf{v} ,

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbb{V} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \quad (27)$$

3.4 Bilan d'énergie cinétique

Il s'obtient en multipliant scalairement par \mathbf{v} le bilan de quantité de mouvement (27). On obtient alors,

$$\rho \mathbf{v} \cdot \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho \frac{Dv^2/2}{Dt} = \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbb{T}) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \quad (28)$$

3.5 Bilan d'énergie totale

Cette équation représente l'application du premier principe.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho(u + v^2/2)) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}(u + v^2/2)) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \quad (29)$$

où le membre de droite représente respectivement la puissance thermique apportée à la particule fluide, la puissance des contraintes appliquées à sa frontière et la puissance des

forces de volume. On notera que la force de volume relative à l'espèce A travaille avec la vitesse \mathbf{v}_A et non pas celle du mélange \mathbf{v} . En développant la divergence comme pour le bilan de l'espèce α , voir (19), et en utilisant le bilan de masse et la définition de la dérivée matérielle,

$$\rho \frac{D}{Dt} (u + \mathbf{v}^2/2) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \quad (30)$$

3.6 Bilan d'énergie interne

Il s'obtient par différence du bilan d'énergie totale (30) et du bilan d'énergie cinétique (28). Cette opération nécessite en outre de développer la divergence du produit $\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}$. En composantes on a,

$$\frac{\partial}{\partial x_i} T_{ij} v_j = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_i} v_j + T_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} v_j, \quad \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) = (\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v} \quad (31)$$

On obtient alors,

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \quad (32)$$

Le dernier terme relatif à la puissance des forces de volumes fait apparaître la vitesse de diffusion et plus précisément le flux de diffusion \mathbf{j}_{α} . Ce terme est nul lorsque les forces de volume sont identiques sur toutes les espèces. En décomposant le tenseur des contraintes, on obtient,

$$(-p\delta_{ij} + V_{ij}) \frac{\partial}{\partial x_i} v_j = -p \frac{\partial}{\partial x_i} v_i + V_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} v_j, \quad \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v} = -p \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} \quad (33)$$

En reportant dans le bilan d'énergie interne (32), on obtient finalement l'équation d'évolution de l'énergie interne,

$$\boxed{\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - p \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha}} \quad (34)$$

Les termes source de cette équation représentent respectivement, le flux de chaleur apporté de l'extérieur, la puissance des efforts de pression appliqués sur la frontière, la puissance thermique produite par les contraintes visqueuses et l'effet différentiel des forces de volume.

4 Le bilan d'entropie

Pour un système fermé, n'échangeant que du travail et de la chaleur avec l'extérieur qu'avec une seule source à la température T , on a pour une transformation réversible,

$$\Delta S \triangleq \frac{Q}{T}, \text{ pour une transformation réversible} \quad (35)$$

Cette relation n'est pas l'expression d'un principe, mais seulement la définition de l'entropie. Pour une transformation réversible (à l'équilibre thermodynamique), T , représente à la fois la température du système et la température de la source de chaleur avec laquelle la chaleur apportée au système est Q (attention aux conventions de signes différentes).

Pour une transformation quelconque réelle, donc irréversible, le second principe indique que Q/T représente le minimum de ce qui est effectivement échangé.

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \text{ pour une transformation réelle} \quad (36)$$

On peut réécrire inégalité selon l'équation suivante équivalente,

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i, \text{ avec } \Delta S_i \geq 0 \quad (37)$$

où l'indice e représente l'apport d'entropie venant de l'extérieur du système (Q/T) et l'indice i représente le complément forcément positif ne pouvant venir que de l'intérieur du système. On peut représenter l'action de l'extérieur sur le système par un certain flux sur la frontière du système, \mathbf{j}_s , encore indéterminé, et les sources internes par une distribution volumique, σ , également indéterminée. Avec ses nouvelles écritures, on obtient, l'expression toujours équivalente aux précédentes,

$$\frac{dS}{dt} = \int_{V_m} \rho s dV = - \int_A \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s dA + \int_{V_m} \sigma dV, \text{ avec } \sigma \geq 0 \quad (38)$$

où s représente l'entropie par unité de masse. On notera toutefois que pour un fluide à un seul constituant, $\mathbf{j}_s = \mathbf{q}/T$. Comme pour les bilans précédents, on transforme cette équation globale en équation locale,

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \nabla \cdot \rho s \mathbf{v} = \rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s + \sigma, \text{ avec } \sigma \geq 0 \quad (39)$$

où \mathbf{j}_s représentent l'apport d'entropie venant de l'extérieur par diffusion et σ la production interne. Ces deux termes sont inconnus. On va construire le bilan d'entropie à partir des autres bilans primaires. Puis en identifiant ce bilan avec l'expression du second principe, on obtient les flux et les sources. Pour réaliser ce calcul on a toutefois besoin de l'hypothèse d'équilibre local.

- La température des sources extérieures est proche de la température de la particule fluide et la pression qui s'applique sur le système est peu différente de la pression thermodynamique (celle que l'on calcule par l'équation d'état).
- L'équation d'état, ou l'équation caractéristique du système à l'équilibre décrit encore les états proches de l'équilibre.

On a donc pour des états proches de l'équilibre,

$$U(S, V, n_1, \dots, n_N), \quad \mu_\alpha = \left(\frac{\partial U}{\partial n_\alpha} \right)_{S, V, n_\beta} \quad (40)$$

$$G(T, p, n_1, \dots, n_N), \quad \mu_\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_\alpha} \right)_{T, P, n_\beta} \quad (41)$$

où n est la quantité de matière (en mol), μ_α est le potentiel chimique de l'espèce α . Le système considéré est maintenant une particule fluide que l'on suit dans son mouvement. C'est par définition un volume matériel et on a considéré U son énergie interne, S son entropie et n_α représente la composition du milieu en termes de quantité de matière. La masse de ce volume matériel m est constante et on peut faire apparaître les quantités massiques en divisant par la masse. On remarquera que toutes les fonctions d'état choisies pour U sont extensives (énergie interne de Gibbs). Les quantités massiques sont liées aux quantités volumiques par,

$$U = mu, \quad S = ms, \quad V = mv, \quad n_\alpha = m(n_\alpha/m) = m(n_\alpha/m_\alpha)(m_\alpha/m) = m(\omega_\alpha/M_\alpha) \quad (42)$$

En différenciant U , on obtient

$$dU = Tds - pdV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha}. \quad (43)$$

En substituant directement (42) dans cette relation et en remarquant que le coefficient de dm est nul¹, on a,

$$du = Tds - pdv + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} d\omega_{\alpha}. \quad (44)$$

où $v = 1/\rho$ est le volume massique. En utilisant les variables massiques, on obtient,

$$\frac{Du}{Dt} = T \frac{Ds}{Dt} - p \frac{Dv}{Dt} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{D\omega_{\alpha}}{Dt} \quad (45)$$

d'où l'on peut obtenir l'évolution de l'entropie,

$$T\rho \frac{Ds}{Dt} = \rho \left(\frac{Du}{Dt} + p \frac{Dv}{Dt} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{D\omega_{\alpha}}{Dt} \right) \quad (46)$$

Les équations d'évolution de l'énergie interne (34), du volume massique (16) et de la fraction massique (21) ont été obtenues par les autres équations de bilan. En reportant dans cette équation on obtient,

$$T\rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} (\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha} - r_{\alpha}) \quad (47)$$

Il reste à regrouper les termes de cette équation pour faire apparaître les actions extérieures ($\nabla \cdot \mathbf{j}_s$) et les sources internes σ .

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = -\frac{\nabla \cdot \mathbf{q}}{T} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \frac{\mathbf{g}_{\alpha}}{T} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}}{T} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{T} \quad (48)$$

Les deux premiers termes sont présents pour un écoulement à un seul constituant. Les trois autres sont spécifiques au transfert de masse. Avec un seul constituant, le flux d'entropie lié au flux de chaleur est $\nabla \cdot (\mathbf{q}/T)$. On le fait donc apparaître,

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) = \frac{\nabla \cdot \mathbf{q}}{T} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T^2} \quad (49)$$

On procède de même pour le terme dépendant du potentiel chimique,

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{T} \right) = \frac{\mu_{\alpha}}{T} \nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha} + \frac{\mathbf{j}_{\alpha}}{T} \cdot \nabla \mu_{\alpha} - \frac{\mathbf{j}_{\alpha} \mu_{\alpha}}{T^2} \cdot \nabla T \quad (50)$$

En utilisant ces deux identités, on obtient pour la somme des deuxième et cinquième terme de (48),

$$\begin{aligned} -\frac{\nabla \cdot \mathbf{q}}{T} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}}{T} &= -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} / M_{\alpha}}{T} \right) \\ &\quad - \left(\mathbf{q} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} / M_{\alpha} \right) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{j}_{\alpha}}{T} \cdot \nabla \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \end{aligned} \quad (51)$$

1. Ce coefficient vaut exactement $(G - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} n_{\alpha})/m$. Il est donc nul puisque G est homogène et de degré 1 par rapport aux n_i .

En reportant cette identité dans le bilan d'entropie (48), on obtient,

$$\begin{aligned} \rho \frac{Ds}{Dt} = & -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} / M_{\alpha}}{T} \right) \\ & - \left(\mathbf{q} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} / M_{\alpha} \right) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{j}_{\alpha}}{T} \cdot \left(\nabla \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \mathbf{g}_{\alpha} \right) - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{T} \end{aligned} \quad (52)$$

En identifiant avec le bilan d'entropie (104), on obtient le flux d'entropie et les sources d'entropie,

$$\boxed{\mathbf{j}_s = \frac{\mathbf{q} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} / M_{\alpha}}{T}} \quad (53)$$

$$\boxed{\sigma = - \left(\mathbf{q} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{j}_{\alpha}}{T} \cdot \left(\nabla \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} - \mathbf{g}_{\alpha} \right) - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{T}} \quad (54)$$

Ces équations sont équivalentes aux équations (24-1-3) et (24-1-4) de Curtiss & Bird (1999) et à l'équation (17) de Zahra & Mathieu (1989). Elles en diffèrent par le choix des variables de déséquilibre. Les premiers choisissent ∇T et $\nabla(\mu_{\alpha}/T)$ tandis que Landau & Lifchitz (1971) choisissent ∇T et $\nabla \mu_{\alpha}$. Ces différences n'affectent que la forme des sources d'entropie mais pas le flux d'entropie. Pour être complet, l'équation de Curtiss et Bird s'écrit,

$$\sigma = -\mathbf{q} \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{M_{\alpha}} \nabla \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} \right) - \frac{\mathbf{g}_{\alpha}}{T} \right) - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{T} \quad (55)$$

5 Expression des flux pour deux constituants.

Nous allons suivre les développements de Landau & Lifchitz (1971, §59) en nous limitant à deux constituants. On pose alors,

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 = -\mathbf{j}_2, \quad r = r_1 = -r_2, \quad \mu = \frac{\mu_1}{M_1} - \frac{\mu_2}{M_2}, \quad \mathbf{g} = \mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2 \quad (56)$$

L'énergie interne massique et l'enthalpie libre massique, $g = u + pv - Ts$, deviennent,

$$du = Tds - pdv + \mu d\omega \quad (57)$$

$$dg = -sdT + vdp + \mu d\omega. \quad (58)$$

Les sources d'entropie deviennent alors,

$$\sigma = -(\mathbf{q} - \mu \mathbf{j}) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \frac{\mathbf{j}}{T} \cdot (\nabla \mu - \mathbf{g}) - \frac{r\mu}{T} \quad (59)$$

Si les forces de volumes dérivent d'un potentiel, il est toujours possible d'écrire $\mathbf{g} = -\nabla V$ et d'incorporer l'effet des forces de volume dans $\mu' = \mu + V$ et on a,

$$\sigma = -(\mathbf{q} - \mu \mathbf{j}) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \mu'}{T} - \frac{r\mu}{T} \quad (60)$$

Cette équation montre les sources d'irréversibilité du système. Elle est au nombre de 4. Pour que le système soit à l'équilibre il faut et il suffit qu'elles soient nulles.

- ∇T . L'équilibre thermique impose que la température soit uniforme

	Chaleur	Mécanique	Masse	Réaction
Forces	$\frac{\nabla T}{T^2}$	$\frac{\nabla \mathbf{v}}{T}$	$\frac{\nabla \mu'}{T}$	$\frac{A}{T}$
Flux	$\mathbf{q} - \mu \mathbf{j}$	\mathbb{V}	\mathbf{j}	$\frac{d\xi}{dt}$
Ordre	1	2	1	0

Tableau 1 : Définitions des forces et des flux pour la source d'entropie dans le cas d'un mélange à deux constituants.

- $\nabla \mathbf{v}$. L'écoulement est un mouvement de translation ou de rotation solide. Il n'y a pas de cisaillement. L'immobilité est évidemment un cas particulier important.
- $\nabla \mu$. L'homogénéité de la distribution des espèces impose au potentiel chimique d'être uniforme (il dépend principalement des concentrations).
- On montre que si les deux constituants se transforment par une réaction chimique $\nu_A A \rightleftharpoons \nu_B B$ le produit $r\mu$ s'écrit $A \frac{d\xi}{dt}$ où $A = \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B$ est l'affinité et $\frac{d\xi}{dt}$ est la vitesse de réaction. L'équilibre chimique impose $A = 0$. Cette condition appliquée à un mélange parfait donne la loi d'action de masse.

Association des déséquilibres et des flux. Pour restaurer l'équilibre selon le type de déséquilibre, des flux associés naissent pour retrouver l'équilibre, c'est-à-dire l'uniformité.

- S'il y a des différences de température, le système va être le siège d'un flux de chaleur pour uniformiser ces différences.
- S'il y a du cisaillement, le fluide est le siège de contraintes visqueuses ce qui uniformisera les vitesses.
- S'il y a des différences de potentiel chimique, le système va engendrer des flux de matière pour l'uniformiser.
- S'il le système n'est pas à l'équilibre chimique, des réactions chimiques se mettent en oeuvre jusqu'à ce qu'on le retrouve.

Les sources d'entropie sont le produit de forces généralisées (les sources de déséquilibre) et de flux associés, voir tableau 1. Pour des petits écarts à l'équilibre, on fait l'hypothèse chaque flux (permettant le retour à l'équilibre) dépend linéairement des forces (déséquilibres) qui les crée. Le principe de Curie limite ces relations aux grandeurs dont la différence d'ordre tensoriel est pair. En conséquence,

$$\mathbf{q} - \mathbf{j}\mu = L_q \left(\frac{\nabla \mu'}{T}, \frac{\nabla T}{T^2} \right) \quad (61)$$

$$\mathbf{j} = L_j \left(\frac{\nabla \mu'}{T}, \frac{\nabla T}{T^2} \right) \quad (62)$$

$$\mathbb{V} = L_\mu \left(\frac{\nabla \mathbf{v}}{T}, \frac{A}{T} \right) \quad (63)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = L_r \left(\frac{\nabla \mathbf{v}}{T}, \frac{A}{T} \right) \quad (64)$$

Le couplage du tenseur visqueux avec les réactions chimiques n'a pas été étudié et comme [Bird et al. \(2007, p. 767\)](#), on conserve l'expression obtenue pour un seul constituant. Le terme d'origine chimique est généralement traité séparément en absence d'écoulement. On montre que les conditions d'équilibre chimique (annulation du déséquilibre) redonne la

loi d'action de masse et que la cinétique de réaction pour des états proches de l'équilibre est bien donnée par $\frac{d\xi}{dt} = -kA$. On retrouve alors les relations dites classiques permettant de calculer les équilibres chimiques et les vitesses de réaction au voisinage de l'équilibre dans un milieu homogène et au repos.

En se concentrant sur les deux dernières relations (61) et (62) où le couplage est autorisé, on ne considérera que milieux isotropes. En effet, la relation linéaire la plus générale entre deux vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} est de la forme $\mathbf{a} = \mathbb{A} \cdot \mathbf{b}$ où \mathbb{A} est un tenseur d'ordre 2. C'est le cas pour la conduction dans des milieux anisotropes. Pour un fluide, cette propriété est moins courante, si bien qu'on peut se limiter à des relations scalaires,

$$\mathbf{j} = -\alpha T \frac{\nabla \mu'}{T} - \beta T^2 \frac{\nabla T}{T^2} \quad (65)$$

$$\mathbf{q} - \mathbf{j}\mu = -\delta T \frac{\nabla \mu'}{T} - \gamma T^2 \frac{\nabla T}{T^2} \quad (66)$$

Le principe d'Onsager impose la symétrie des relations entre les forces et les flux, ce qui implique,

$$\beta T^2 = \delta T \quad (67)$$

En reportant cette équation dans la relation flux-force, on obtient,

$$\mathbf{j} = -\alpha \nabla \mu' - \beta \nabla T \quad (68)$$

$$\mathbf{q} - \mathbf{j}\mu = -\beta T \nabla \mu' - \gamma \nabla T \quad (69)$$

Cette relation ne dépend plus que de trois coefficients phénoménologiques, α , β et γ . Landau & Lifchitz (1971) proposent pour simplifier les calculs d'éliminer le gradient de μ' dans l'expression du flux de chaleur (Landau réduit toujours les calculs à leur plus simple expression...). On obtient alors,

$$\mathbf{j} = -\alpha \nabla \mu' - \beta \nabla T, \quad \nabla \mu' = -\frac{\mathbf{j} + \beta \nabla T}{\alpha} \quad (70)$$

$$\mathbf{q} = \left(\mu + \frac{\beta T}{\alpha} \right) \mathbf{j} - \kappa \nabla T, \quad \kappa = \gamma - \frac{\beta^2 T}{\alpha} \quad (71)$$

En absence de transfert de masse, $\mathbf{j} = 0$, le flux de chaleur ne dépend que de ∇T et on identifie κ avec la conductivité thermique. Grâce à cet artifice de calcul, la source d'entropie peut maintenant être exprimée très simplement en fonction de ∇T et \mathbf{j} (au lieu de ∇T et $\nabla \mu'$). Son signe peut ensuite être analysé très directement.

$$\begin{aligned} \sigma &= -\mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \mu'}{T} - \frac{\mathbf{q} - \mu \mathbf{j}}{T^2} \cdot \nabla T \\ &= \mathbf{j} \cdot \left(\frac{\mathbf{j} + \beta \nabla T}{\alpha T} \right) - \left(\frac{\beta T}{\alpha} \mathbf{j} - \kappa \nabla T \right) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} \\ &= \kappa \frac{\nabla T^2}{T^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{\alpha T} \end{aligned} \quad (72)$$

La positivité des sources d'entropie impose deux conditions dont la première est identique à celle déjà connue pour les écoulements à un seul constituant,

$$\kappa \geq 0, \quad \alpha \geq 0 \quad (73)$$

Le potentiel chimique est fonction de p , T et de la composition, voir (58). On peut maintenant analyser la dépendance du flux de diffusion par rapport à ces variables. On a $\nabla\mu' = \nabla\mu - \mathbf{g}$.

$$\nabla\mu' = \left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T} \nabla\omega + \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\omega} \nabla T + \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{\omega,T} \nabla p - \mathbf{g} \quad (74)$$

En reportant dans l'expression du flux de matière (70), on obtient,

$$\mathbf{j} = -\alpha \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T} \nabla\omega + \left(\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\omega} + \frac{\beta}{\alpha} \right) \nabla T + \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{\omega,T} \nabla p - \mathbf{g} \right] \quad (75)$$

En posant,

$$\alpha \left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T} = \rho D \quad (76)$$

$$\alpha \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\omega} + \beta = \rho D \frac{k_T}{T} \quad (77)$$

$$\alpha \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{\omega,T} = \rho D \frac{k_P}{p} \quad (78)$$

on peut réécrire (75),

$$\mathbf{j} = -\rho D \left[\nabla\omega + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_P}{p} \nabla p - \mathbf{g} \left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T}^{-1} \right] \quad (79)$$

Avec ces notations, D est le coefficient de diffusion binaire. Comme on sait montrer que $\left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{T,p} > 0$ (voir annexe A), on en déduit que D est un coefficient phénoménologique toujours positif (73) qui doit être soit mesuré où prédit en dehors de la thermodynamique (par la cinétique des gaz, par exemple). Le premier terme de (79) permet de justifier la loi de Fick.

Le second terme correspond à la *thermo-diffusion* ou effet Soret. Il exprime l'effet du gradient de température sur le transfert de masse. k_T est sans dimension et s'appelle le rapport de thermodiffusion. $k_T D = D^T$ est appelé le coefficient de thermodiffusion. Le signe de k_T n'est pas contraint par le second principe. D'après Bird *et al.* (2007, tableau 24-2-3), ce coefficient est de l'ordre de quelques % pour les gaz et très variable mais au plus d'ordre 1 pour les liquides. C'est avec cet effet que l'on a commencé à séparer les isotopes.

Le troisième terme correspond à la *diffusion barométrique*, c'est-à-dire la création d'un flux de matière par un gradient de pression lié à l'écoulement. $k_P D$ est appelé le coefficient de diffusion barométrique. On notera que d'après (76) et (78), le coefficient k_P ne dépend pas de α et ne dépend que de l'équation d'état du fluide. On peut notamment le calculer pour un gaz parfait. Les deux coefficients doivent k_T et k_P dépendent de la concentration. Notamment, ils doivent s'annuler pour des fluides purs. L'ultra-centrifugation repose sur cet effet.

Le dernier terme correspond à l'effet de la *diffusion forcée*. Un transfert de masse peut intervenir en absence de tous gradients quand les forces de volume agissant sur les espèces

sont différentes. C'est le cas des ions notamment sous un champ électrique.

On notera que k_p est entièrement déterminé par l'équation d'état du fluide. On peut notamment le calculer pour un mélange de gaz parfaits. En faisant le quotient membres à membres de (78) et (76), on obtient,

$$\frac{k_p}{p} = \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\omega, T}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega}\right)_{p, T}} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \omega}\right)_{p, T}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega}\right)_{p, T}} \quad (80)$$

En raison de la définition de l'enthalpie libre (58), on a aussi,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, \omega} = \frac{\partial^2 g}{\partial \omega \partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial \omega}\right)_{p, T} \quad (81)$$

ce qui prouve la seconde égalité de (80).

Le flux de chaleur peut à son tour être exprimé en fonction des variables thermodynamiques. En calculant β par (77), on évalue la quantité,

$$\mu + \frac{\beta T}{\alpha} = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, c} + k_T \frac{\rho D}{\alpha} \quad (82)$$

Puis en utilisant (71), on obtient,

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \mathbf{j} \left[\mu + k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega}\right)_{p, T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, \omega} \right] \quad (83)$$

Les deux premiers termes peuvent encore être regroupés en remarquant par le même procédé que pour (81),

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, \omega} = \frac{\partial^2 g}{\partial \omega \partial T} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \omega}\right)_{p, T} \quad (84)$$

On a donc,

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, \omega} = \mu + T \left(\frac{\partial s}{\partial \omega}\right)_{p, T} = \left(\frac{\partial g}{\partial \omega}\right)_{p, T} + T \left(\frac{\partial s}{\partial \omega}\right)_{p, T} = \left(\frac{\partial (g + Ts)}{\partial \omega}\right)_{p, T} \quad (85)$$

En reconnaissant $h = g + Ts$, l'enthalpie massique, on obtient,

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, \omega} = \left(\frac{\partial h}{\partial \omega}\right)_{p, T} \quad (86)$$

Par définition des grandeurs molaires partielles, on a,

$$H(p, T, n_1, n_2) = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 \quad (87)$$

En divisant par la masse volumique, ρ , pour obtenir l'enthalpie massique, on obtient

$$h(p, T, \omega_1, \omega_2) = \frac{\omega_1}{M_1} \bar{H}_1 + \frac{\omega_2}{M_2} \bar{H}_2 = \frac{\omega}{M_1} \bar{H}_1 + \frac{1 - \omega}{M_2} \bar{H}_2 \quad (88)$$

dont on déduit,

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} = \frac{\bar{H}_1}{M_1} - \frac{\bar{H}_2}{M_2} \quad (89)$$

Le flux de chaleur (83) peut en conséquence s'écrire,

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \mathbf{j} \left[\frac{\bar{H}_1}{M_1} - \frac{\bar{H}_2}{M_2} + k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T} \right] \quad (90)$$

On voit donc qu'au flux de chaleur purement conductif s'ajoute une contribution liée au transport moléculaire d'enthalpie. Au moins pour deux constituants, il est bien de la forme $\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}}$. Ce terme s'annule identiquement lorsque les deux espèces sont identiques.

On voit également une dernière contribution au flux de chaleur provenant de l'effet croisé symétrique de l'effet Soret (67). C'est effet se nomme l'*effet Dufour* et prédit une modification du transfert de chaleur lié au transfert de masse. Le signe de cet effet n'est pas contraint.

L'équation (90) complète et justifie les équations (26-63) de [Welty et al. \(1976\)](#) et (3-61) de [Kuo \(2005\)](#). C'est l'analogie de l'équation (24-2.6) de [Bird et al. \(2007\)](#).

6 Diffusion barométrique pour un mélange de gaz parfaits

On a indiqué plus haut ([Landau & Lifchitz, 1971](#), p. 282) que le coefficient k_p ne dépend que de l'équation d'état du fluide contrairement à k_T qui fait intervenir le coefficient phénoménologique β . D'après (80), il suffit d'exprimer μ en fonction de p , T , et ω pour obtenir k_p . On peut mener ce calcul dans le cas d'un mélange de gaz parfaits. Pour un mélange de gaz parfaits, l'équation d'état du mélange peut être exprimée en fonction des variables d'état retenues (p , T , ω),

$$V = (n_1 + n_2) \frac{RT}{p}, \quad v = \frac{n_1 + n_2}{m} \frac{RT}{p} = \left(\frac{\omega}{M_1} + \frac{1-\omega}{M_2} \right) \frac{RT}{p} \quad (91)$$

On en déduit,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \omega} \right)_{p,T} = \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right) \frac{RT}{p} \quad (92)$$

Pour un mélange de deux gaz parfaits, le potentiel chimique de chaque gaz s'écrit,

$$\mu_1 = \mu_1^0(p,T) + RT \ln x_1, \quad (93)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(p,T) + RT \ln x_2 \quad (94)$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique du gaz pur,

$$\mu_i^0(p,T) = G^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (95)$$

où $G^0(T)$ est l'enthalpie libre molaire standard correspondant à la pression de référence p_0 . On doit également exprimer les fractions molaires en fonction des fractions massiques,

$$x_1 = \frac{\omega/M_1}{\omega/M_1 + (1-\omega)/M_2}, \quad x_2 = \frac{(1-\omega)/M_2}{\omega/M_1 + (1-\omega)/M_2}, \quad (96)$$

En reportant l'ensemble de ces expressions dans la définitions de μ (56) on obtient explicitement la fonction $\mu(T,p,\omega)$. Après un peu d'algèbre, on obtient,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,\omega} = \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2}\right) \frac{RT}{p} \quad (97)$$

ce qui vérifie identiquement la relation thermodynamique (81) et la cohérence des formules donnant le potentiel chimique et l'équation d'état. Puis on obtient pour la seconde dérivée entrant dans la définition de k_P ,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T} = \frac{RT}{M_1 M_2 \omega(1-\omega) \left(\frac{\omega}{M_1} + \frac{1-\omega}{M_2}\right)} \quad (98)$$

On en déduit d'après (80) la valeur de k_P ,

$$k_P = (M_2 - M_1)\omega(1-\omega) \left[\frac{\omega}{M_1} + \frac{1-\omega}{M_2}\right] \quad (99)$$

On observe que l'effet barométrique est très dépendant de la concentration et qu'il s'annule bien pour les composés purs ($\omega = 0$ et $\omega = 1$). Si les composés sont deux isotopes lourds, leur masse molaire est proche et l'expression entre crochets est pratiquement constante. On observe alors que k_p est proportionnel à la différence relative des masses molaires, qui dans le cas considéré peut être très petite. De plus si un des isotopes est majoritaire ω est petit ce qui rend d'autant moins efficace ce procédé de séparation.

A Critère de stabilité thermodynamique des mélanges de fluides

On considère un mélange de fluides comportant N constituants. On considère de plus, un système fermé et isolé qui n'échange rien avec l'extérieur. On en isole une petite partie, E , qui peut échanger avec le reste du système, E_0 , du travail, de la chaleur et de la matière. On considère une transformation de E qui produit une variation d'énergie interne ΔU . On cherche la condition pour que cette transformation quelconque, donc potentiellement irréversible, soit possible. On suit ici les développements de Landau & Lifchitz (1967, §58). Ils généralisent ceux décrits par Jamet (2003) et Landau & Lifchitz (1971, §21) pour un fluide pur.

On considère E_0 de grande taille de telle sorte que les échanges avec E , bien plus petit, ne modifient pas sa nature : ses paramètres extensifs, p_0 , T_0 , μ_{i0} , le potentiel chimique de chaque constituant restent invariables et E_0 reste à l'équilibre. Si E_0 est à la pression p_0 , le travail fourni à E par E_0 est donné par,

$$\Delta W = -p_0 \Delta V \quad (100)$$

où ΔV est la variation du volume de E . Si E_0 apporte à E une quantité de chaleur ΔQ à la température T_0 , la variation d'entropie réversible ΔS_e est donnée par,

$$\Delta Q = T_0 \Delta S_e. \quad (101)$$

Pour un système fermé qui n'échange que du travail et de la chaleur, on a,

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q \quad (102)$$

Considérons pour l'instant des transformations particulières pour lesquelles, E et E_0 n'échangent qu'un seul constituant. Pour ce système ouvert, la variation d'énergie interne comporte une contribution supplémentaire liée au potentiel chimique de l'espèce échangée,

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q + \mu_0 \Delta n \quad (103)$$

où μ_0 est le potentiel chimique du constituant échangé et Δn la quantité de matière relative à l'espèce échangée. De plus, le second principe impose que dans une transformation réelle, la variation d'entropie soit donnée par,

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i, \quad \text{avec } \Delta S_i \geq 0. \quad (104)$$

l'égalité étant atteinte si la transformation est réversible. En reportant l'expression du travail (100) et de la chaleur (101) échangés dans la variation d'énergie interne (103), on obtient,

$$\Delta U = -p_0 \Delta V + T_0 \Delta S_e + \mu_0 \Delta n. \quad (105)$$

Pour la transformation considérée, on a donc,

$$\Delta U = -p_0 \Delta V + T_0 \Delta S + \mu_0 \Delta n - T_0 \Delta S_i, \quad (106)$$

soit encore,

$$\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S - \mu_0 \Delta n = -T_0 \Delta S_i. \quad (107)$$

En toute généralité, pour les transformations considérées, ΔU , ΔV , ΔS et Δn ne peuvent pas varier arbitrairement. Seules sont possibles celles pour lesquelles $\Delta S_i \geq 0$. En conséquence, ne sont possibles que les transformations vérifiant,

$$\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S - \mu_0 \Delta n \leq 0. \quad (108)$$

Pour que le système E soit stable, il faut et il suffit que toutes les transformations considérées soit impossibles, c'est à dire que la quantité $U + p_0 V - T_0 S - \mu_0 n$ soit minimale. Le critère de stabilité de E est donc,

$$\boxed{\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S - \mu_0 \Delta n \geq 0.} \quad (109)$$

ce qui exprime bien que la quantité $U + p_0 V - T_0 S - \mu_0 n$ est minimale. Plaçons nous au voisinage de l'équilibre et supposons qu'il soit possible de décrire encore E par l'équation d'état à l'équilibre $U(S, V, n)$. En supposant les variations petites, on développe U au second ordre autour des valeurs relative au système E . On notera que l'on ne développe pas autour des valeurs à l'équilibre de E_0 . Considérons que U est une fonction d'état et que sa différentielle est totale, on a les relations connues,

$$dU = -pdV + TdS + \mu dn \quad (110)$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial n} = \mu \quad (111)$$

où p , T et μ sont relatifs à E au voisinage de l'équilibre. On obtient alors en reportant dans le critère de stabilité (109),

$$(T - T_0) \Delta S + (p_0 - p) \Delta V + (\mu - \mu_0) \Delta n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \geq 0 \quad (112)$$

où x_i représentent respectivement S , V et n . Les termes du premier ordre changeant de signe, il est nécessaire que leurs coefficients soient nuls. On obtient donc les conditions nécessaires d'équilibre,

$$T = T_0, \quad p = p_0, \quad \mu = \mu_0 \quad (113)$$

Une condition nécessaire et suffisante, compte tenu de (113), est en plus que,

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \geq 0 \quad (114)$$

où les dérivées sont maintenant calculées à l'équilibre. On omet dans la suite les indices 0 devenus inutiles. Cette condition signifie que la forme quadratique de coefficients $a_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}$ est définie positive. Une condition nécessaire et suffisante est donnée par le critère de Sylvester²: une forme quadratique de coefficients a_{ij} est définie positive et non dégénérée si et seulement si chaque déterminant d'ordre p , $\det(a_{ij}, 1 \leq i, j \leq p) > 0$ pour $p = 1, \dots, n$. En explicitant a_{ij} et en utilisant (111), on obtient,

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ -\frac{\partial P}{\partial S} & -\frac{\partial P}{\partial V} & -\frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu}{\partial S} & \frac{\partial \mu}{\partial V} & \frac{\partial \mu}{\partial n} \end{pmatrix} \quad (115)$$

Le critère de Sylvester donne alors,

$$\frac{\partial T}{\partial S} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} \\ \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial V} \end{vmatrix} < 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu}{\partial S} & \frac{\partial \mu}{\partial V} & \frac{\partial \mu}{\partial n} \end{vmatrix} < 0 \quad (116)$$

La première dérivée s'obtient à partir de la forme différentielle de $dQ = C_v dT + l dV$, soit $dS = C_v/T dT + l/T dV$ d'où on déduit,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} = \frac{C_v}{T} > 0, \quad C_v > 0 \quad (117)$$

La seconde peut se mettre sous la forme d'un jacobien de la transformation $T, P \rightarrow S, V$,

$$\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,V)} \Big|_n = \frac{\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}} \Big|_n = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n}}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} < 0 \quad (118)$$

où on aura remarqué que le terme présent au dénominateur est positif d'après la première condition (117). La dernière condition s'écrit

$$\frac{\partial(T,p,\mu)}{\partial(S,V,n)} = \frac{\frac{\partial(T,p,\mu)}{\partial(T,p,n)}}{\frac{\partial(S,V,n)}{\partial(T,p,n)}} = \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{T,p}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} \Big|_n} < 0, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{T,p} > 0 \quad (119)$$

en tenant compte de la seconde inégalité (118). Les deux premières conditions sont identiques à celles déjà connues pour un fluide pur. La troisième est nouvelle.

2. On peut en trouver une démonstration sur Wikipédia, à la rubrique forme quadratique définie positive

On notera que ce procédé est récurrent et qu'il n'est inutile de se limiter aux transformations dans lesquelles E n'échange qu'une seule espèce avec E_0 . Pour amorcer la récurrence, considérons que deux espèces sont maintenant échangées. Il faut alors ajouter la contribution de la seconde espèce à l'énergie interne (109), puis le raisonnement étant le même, la condition nécessaire (112) impose l'égalité des pressions, températures et des deux potentiels chimiques.

La condition suffisante (114) est maintenant relative à une forme linéaire d'ordre 4 et la nouvelle condition du critère de Sylvester s'écrit,

$$\frac{\partial(T,p,\mu_1,\mu_2)}{\partial(S,V,n_1,n_2)} < 0 \quad (120)$$

En utilisant le même procédé,

$$\frac{\partial(T,p,\mu_1,\mu_2)}{\partial(S,V,n_1,n_2)} = \frac{\frac{\partial(T,p,\mu_1,\mu_2)}{\partial(T,p,\mu_1,n_2)}}{\frac{\partial(S,V,n_1,n_2)}{\partial(T,p,\mu_1,n_2)}} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n_2}\right)_{n_1,T,p}}{\frac{\partial(S,V,n_1,n_2)}{\partial(T,p,\mu_1,n_2)}} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n_2}\right)_{n_1,T,p}}{\frac{\partial(S,V,n_1)}{\partial(T,p,\mu_1)}_{n_2}} < 0 \quad (121)$$

Le terme du dénominateur de la dernière égalité est exactement celui qui serait calculé à la troisième condition, voir (119). Il est donc aussi négatif. On en déduit,

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} > 0 \quad (122)$$

Par récurrence, on en déduit les conditions de stabilité pour un mélange à N constituants,

$$p = p_0, \quad T = T_0, \quad \mu_{i0} = \mu_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (123)$$

$$C_v > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_i} < 0, \quad \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j,j \neq i} > 0, \quad i = 1, N \quad (124)$$

La positivité du coefficient de diffusion binaire D défini par (76) repose sur la contrainte imposée à α et sur le signe de la quantité,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T}, \quad \text{avec } \mu = \frac{\mu_1}{M_1} - \frac{\mu_2}{M_2} \text{ et } d\omega = d\omega_1 = -d\omega_2. \quad (125)$$

En remplaçant μ et ω par leurs valeurs, on a

$$\frac{\partial\mu}{\partial\omega} = \frac{1}{M_1} \frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1} + \frac{1}{M_2} \frac{\partial\mu_2}{\partial\omega_2} \quad (126)$$

l'ensemble étant p et T constants. L'enthalpie libre $G(p,T,n_1,n_2)$ est une fonction homogène de degré 1 relativement aux paramètres de composition. En conséquence, le potentiel chimique $\mu_i(p,T,n_1,n_2) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ est homogène et de degré 0 relativement aux mêmes variables. Cela signifie notamment,

$$\mu_i(p,T,n_1,n_2) = \mu_i(p,T,nx_1,nx_2) = \mu_i(p,T,x_1,x_2) \quad (127)$$

Pour un mélange de deux constituants, on a

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial n_1} = \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} = \frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1} \frac{d\omega_1}{dx_1} = \frac{\partial\mu_1}{\partial\omega_1} \frac{M_1 M_2}{M^2} \quad (128)$$

où on a utilisé la relation $d\omega_1 = (M_1 M_2 / M^2) dx_1$ et (127). En considérant l'expression symétrique pour μ_2 , on en déduit,

$$\frac{\partial\mu}{\partial\omega} = \frac{M^2}{M_1^2 M_2} \frac{\partial\mu_1}{\partial n_1} + \frac{M^2}{M_1 M_2^2} \frac{\partial\mu_2}{\partial n_2} > 0 \quad (129)$$

Références

- 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.
- Dreyfus, B., & Lacaze, A. 1971. *Cours de thermodynamique*. Dunod.
- Jamet, D. 2003. *Thermodynamique et transitions de phase*. Tech. rept. SMTH/LDTA/-2003-043.
- Kuo, K. K. 2005. *Principles of combustion*. Second edn. John Wiley & Sons.
- Landau, L., & Lifchitz, E. 1967. *Physique statistique*. MIR.
- Landau, L., & Lifchitz, E. 1971. *Mécanique des fluides*. MIR.
- Welty, J. R., Wicks, C. E., & Wilson, R. E. 1976. *Fundamental of momentum, heat and mass transfer*. John Wiley & Sons.
- Zahra, A.-M., & Mathieu, J.-C. 1989. Thermodynamique des processus irréversibles. *Techniques de l'ingénieur*, **A 228**, 1–25.