

Section 2

Equations de bilan monophasiques

2.1 Introduction

Au deux principes de la thermodynamique, on ajoute maintenant le principe de conservation de la masse et le principe fondamental de la dynamique. Ces quatre principes, à l'aide de transformations mathématiques produisent les équations locales de la mécanique des fluides et des transferts de masse et de chaleur.

Pour exprimer les principes en terme d'équations locales, on utilise deux théorèmes : la règle de Leibniz et le théorème de Gauss. On passe de l'expression des principes aux équations locales en pratiquant par équivalence et leur contenu est donc identique à celui des principes de départ.

2.2 Le théorème de Gauss et la règle de Leibniz

La règle de Leibniz fait intervenir la vitesse d'un point attaché à une surface et notamment sa composante normale que l'on appelle la *vitesse géométrique de déplacement* de la surface.

2.2.1 La vitesse géométrique d'une surface

Une surface S est définie par la données des coordonnées d'un point M la décrivant en fonction de deux paramètres, et du temps, t , si celle-ci n'est pas fixe,

$$S : \mathbf{M} = \mathbf{M}(u, v, t). \quad (2.1)$$

La vitesse d'un point attaché à la surface est par définition, voir, figure 2.1, sa vitesse à coordonnées fixées sur la surface,

$$\mathbf{v}_S \triangleq \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right)_{u,v}. \quad (2.2)$$

On peut par ailleurs définir la surface S par une équation implicite,

$$f(\mathbf{x}, t) = 0. \quad (2.3)$$

Une normale à la surface S en un point M peut être calculée en différenciant (2.3),

$$df = \nabla f \cdot d\mathbf{x} + \frac{\partial f}{\partial t} dt = 0, \quad (2.4)$$

qui montre qu'à t donné ($dt = 0$), le vecteur ∇f est orthogonal au plan tangent à S en M . On obtient un vecteur unitaire normal à S en M par,

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla f}{|\nabla f|} \quad (2.5)$$

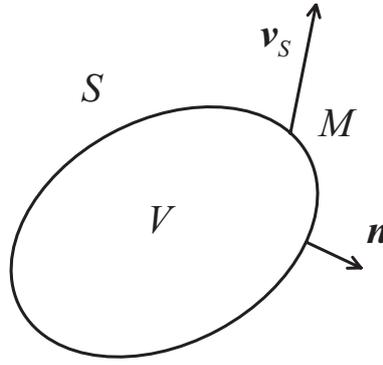


Figure 2.1: Description schématique d'un volume fluide, V , limité par une surface S . \mathbf{n} est la normale à la surface S orientée vers l'extérieur du volume V . \mathbf{v}_S est la vitesse d'un point attaché à la surface S . Si le volume est matériel $\mathbf{v}_S = \mathbf{v}$, la vitesse du fluide. En général $\mathbf{v}_S \neq \mathbf{v}$.

Si de plus, on a pris la précaution de définir l'intérieur de S par $f < 0$, la normale pointe vers l'extérieur du volume V entouré par S . Pour analyser le déplacement d'un point M donné de S à l'instant t , il suffit de développer l'équation implicite de la surface (2.3) au premier ordre en temps et en espace. Le déplacement du point M , $d\mathbf{x}$ à l'instant dt est donné implicitement par,

$$f(\mathbf{x} + d\mathbf{x}, t + dt) = f(\mathbf{x}, t) + \nabla f \cdot d\mathbf{x} + \frac{\partial f}{\partial t} dt + \mathcal{O}(d\mathbf{x}, dt) \quad (2.6)$$

Si le point est initialement sur S , $f(\mathbf{x}, t) = 0$, et qu'il reste encore à l'instant $t + dt$, $f(\mathbf{x} + d\mathbf{x}, t + dt) = 0$, le déplacement et l'intervalle de temps sont liés par,

$$\nabla f \cdot d\mathbf{x} + \frac{\partial f}{\partial t} dt = 0. \quad (2.7)$$

En divisant par $|\nabla f|$ et en tenant compte de (2.5), on observe que seule la composante normale de la vitesse d'un point attaché à S est donnée par l'équation (2.7),

$$\frac{\nabla f}{|\nabla f|} \cdot \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_S = -\frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{|\nabla f|}. \quad (2.8)$$

La vitesse de déplacement de la surface ne dépend pas du paramétrage de la surface, son expression est donc unique, tandis que la vitesse d'un point attaché à la surface S dépend du paramétrage. L'exemple suivant illustre ces propriétés.

Exemple de calcul de la vitesse géométrique d'une surface. Considérons un cercle $C(t)$ de rayon unité roulant sans glisser sur le plan $y = 0$ (figure 2.2). Le centre du cercle est initialement placé en $x = 0$ (C_0). Soit θ l'angle polaire d'un point de C_0 et soit ϕ l'angle polaire de ce même point sur le cercle à l'instant t . Si le cercle roule sans glisser sur le plan, on a,

$$\phi(t) = \theta - t, \quad (2.9)$$

Et les coordonnées du point M_1 sont,

$$\mathbf{M}_1(\theta, t) = \begin{cases} x = t + \cos(\theta - t) \\ y = 1 + \sin(\theta - t) \end{cases} \quad (2.10)$$

En revanche, si le cercle est en translation simple avec la même vitesse, l'angle polaire de M_2 est invariant et on a,

$$\phi(t) = \theta, \quad (2.11)$$

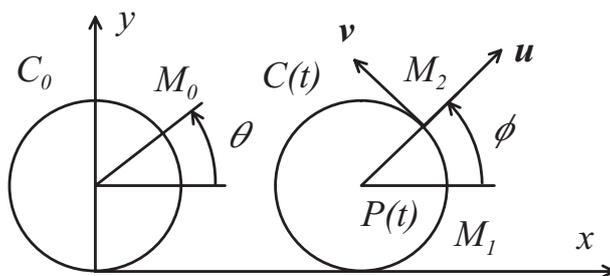


Figure 2.2: Cercle roulant sans glisser sur un plan.

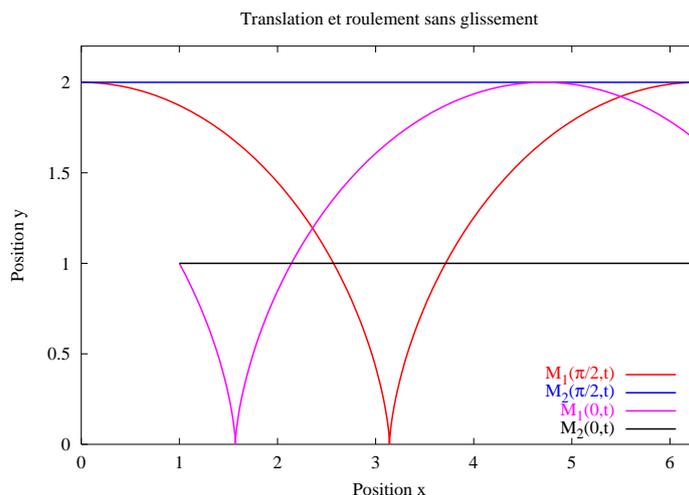


Figure 2.3: Position du point M_1 , qui appartient à un cercle roulant sans glisser sur le plan et d'un point M_2 appartenant à un cercle en translation à la même vitesse. Tracé pour deux positions initiales du point : $\theta = \pi/2$ et 0.

et on aura le mouvement suivant,

$$\mathbf{M}_2(\theta, t) = \begin{cases} x = t + \cos(\theta) \\ y = 1 + \sin(\theta) \end{cases} \quad (2.12)$$

La figure 2.3 montre les trajectoires des points M_1 et M_2 placés initialement sur C_0 (figure 2.2) à $\theta = \pi/2$ et $\theta = 0$. La vitesse d'un point attaché au cercle est dans le cas du roulement sans glissement,

$$\mathbf{v}_1 = \left(\frac{\partial \mathbf{M}_1}{\partial t} \right)_\theta = [1 + \sin(\theta - t)]\mathbf{e}_x - \cos(\theta - t)\mathbf{e}_y = \mathbf{e}_x - \mathbf{v} \quad (2.13)$$

où \mathbf{u} et \mathbf{v} sont respectivement les directions normales et tangentielles au cercle (voir figure 2.2). Dans le cas de la translation on a,

$$\mathbf{v}_2 = \left(\frac{\partial \mathbf{M}_2}{\partial t} \right)_\theta = \mathbf{e}_x. \quad (2.14)$$

La vitesse d'un point attaché à C est bien la composition d'une translation et d'une rotation dans le premier cas tandis que l'on ne retrouve que la translation dans le dernier cas. Cette vitesse est tangente aux trajectoires de la figure 2.3. La vitesse géométrique de déplacement de chaque point est identique, on a,

$$\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n} = \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n} = \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{u} = \cos \phi, \quad (2.15)$$

en particulier, elle est nulle en deux points pour $\phi = \pm\pi/2$ où le mouvement s'effectue dans le plan tangent de la surface. Pour les deux mouvements l'équation implicite^(a) du cercle $C(t)$ est la suivante,

$$C(t) : f(x, y) = (x - t)^2 + (y - 1)^2 - 1 = 0, \quad (2.16)$$

on a alors,

$$\nabla f = \begin{cases} 2(x - t) = 2 \cos(\phi) \\ 2(y - 1) = 2 \sin(\phi) \end{cases} \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -2(x - t) = -2 \cos(\phi) \quad (2.18)$$

et en conséquence selon (2.8),

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \cos \phi \quad (2.19)$$

2.2.2 Le théorème de Gauss

Le *théorème de Gauss* ou dit de la divergence ou encore d'Ostrogradski, s'énonce pour tout vecteur, \mathbf{B} , ou tenseur, \mathbb{M} , différentiable dans un volume V comme celui représenté à la figure 2.1 et limité par une surface S par,

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{B} dV = \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{B} dS. \quad (2.20)$$

où \mathbf{n} est la *normale unitaire extérieure* à V . On donne une démonstration de ce théorème pour les vecteurs et les tenseurs en annexe au paragraphe A.2. Ce théorème permet de transformer certaines intégrales de surface en intégrales de volume. On notera que pour un tenseur non symétrique, on doit effectuer le produit par la normale du même côté que la différenciation.

2.2.3 La règle de Leibniz

La *règle de Leibniz* s'énonce pour toute fonction f définie dans un volume V (figure 2.1) limité par la surface S par,

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} f dV = \int_{V(t)} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_{S(t)} f \mathbf{v}_S \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.21)$$

où $\mathbf{v}_S \cdot \mathbf{n}$ est la vitesse géométrique de la surface S . Une démonstration en est proposé en annexe au paragraphe A.3. Cette règle permet la commutation de la dérivation temporelle et de l'intégration spatiale.

Si le volume considéré est *matériel*, c'est-à-dire si tout point attaché à V et S se déplace à la vitesse du fluide, cette règle porte le nom de *théorème de transport de Reynolds*. Elle s'énonce pour un volume matériel $V_m(t)$ limité par un surface matérielle $S_m(t)$ où on rappelle que par définition la vitesse d'un point attaché à la surface et égale à la vitesse du fluide.

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m(t)} f dV = \int_{V_m(t)} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_{S_m(t)} f \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS. \quad (2.22)$$

Ce théorème s'interprète de façon simple. La variation de l'intégrale de volume est égale à l'intégrale de la variation de f sur le volume augmentée du flux net de la quantité $f\mathbf{v}$ sortant du volume $V_m(t)$.

^(a)L'équation n'est pas unique sous cette forme. Elle est indéterminée à une constante multiplicative près. On suppose implicitement qu'on la choisit de façon à ce que la normale soit dirigée vers l'extérieur. On peut vérifier que pour le centre du cercle $f = -1 < 0$

2.3 Les bilan globaux

Dans cette section, on propose de rappeler l'expression mathématique des bilans globaux dans l'hypothèse du modèle à un fluide. Ce modèle considère que pour chaque espèce on peut définir un champ de vitesse \mathbf{v}_α . Le bilan masse ou de matière de chaque espèce fait intervenir la vitesse de chaque espèce. Pour les autres bilans, on ne raisonne que sur la vitesse moyenne du mélange, \mathbf{v} . L'expérience montre que cette description est suffisante pour les situations courantes. Bird *et al.* (2007) proposent l'un des exposés les plus cohérents sur ce sujet.

L'hélium-II est un contre-exemple intéressant. Landau & Lifchitz (1971, §128, p.633) modélisent les propriétés particulières de l'hélium-II en considérant qu'il se comporte comme le mélange d'un fluide parfait, la partie suprafluide, et d'un fluide visqueux ordinaire. Chaque "partie" du fluide est alors décrite par des équations de bilan différentes, la partie suprafluide n'interagissant pas avec la partie normale. C'est à notre connaissance une des premières apparitions du modèle dit à deux fluides qui sera à l'origine de la modélisation des écoulements diphasiques.

On préférera l'expression équation de bilan à *équation de conservation*. Par exemple le bilan de masse exprime la conservation de la masse et dans ce cas il y a identité entre les deux expressions. En revanche, le bilan de quantité de mouvement, n'exprime la conservation de quantité de mouvement que dans le cas où il n'a pas de forces appliquées. La dénomination d'équation de bilan est plus générale et, à notre avis, plus précise (*balance equation* en anglais).

Il y a deux façons d'exprimer les principes fondamentaux. Soit on les exprime sur un *système fermé*, c'est-à-dire un *volume de contrôle*, qui n'échange pas de masse avec son extérieur, soit sur un système ouvert quelconque. Un système ouvert ou fermé peut, en outre, échanger du travail et de la chaleur avec l'extérieur. La description lagrangienne de la mécanique des milieux continus suggère la notion de volume ou de *système matériel* que l'on suit dans son mouvement. La masse d'un système matériel est constante par définition. Les expressions volume matériel de la mécanique et système fermé de la thermodynamique sont équivalentes de ce point de vue pour un système homogène.

Nous avons choisi d'énoncer les principes sur un système quelconque, bien que cela ne corresponde pas à l'usage courant en mécanique des milieux continus. Le système matériel est assez abstrait et malcommode pour décrire les mélanges de fluides, c'est pourquoi de nombreux auteurs comme Bird *et al.* (2007) préfèrent les énoncer sur un système ouvert, éventuellement infinitésimal ou fixe. Il est clair que les deux points de vue sont strictement équivalents et produisent les mêmes équations locales pour des fluides homogènes. L'énoncé des principes sur un volume fixe ou matériel est considéré comme un cas particulier de l'expression des principes pour un système ouvert.

Les équations de la mécanique privilégient les variables massiques. On utilisera ici des minuscules pour les représenter afin d'alléger la présentation, $u = \widehat{U}$, $v = \widehat{V}$, etc.

2.3.1 Equivalence des énoncés sur un système fermé et ouvert

Au chapitre précédent, on a montré comment l'énoncé du principe de conservation de la masse sur un volume matériel permet d'exprimer le bilan de masse sur un volume fixe. On propose de montrer ici que l'énoncé de la conservation de la masse d'un volume matériel permet d'obtenir de façon équivalente l'énoncé du bilan de masse sur un volume de cinématique arbitraire.

Considérons à nouveau le volume matériel $V_m(t)$ de la figure 1.1 limité par la surface matérielle $S_m(t)$. Appliquons la règle de Leibniz à ce volume pour la quantité $f = \rho$, la masse

volumique du fluide,

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m(t)} \rho dV = \int_{V_m(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{S_m(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.23)$$

où on rappelle que pour un système matériel, la vitesse d'un point de $S_m(t)$ est la vitesse du fluide \mathbf{v} . On a donc, $\mathbf{v}_{S_m} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$. Considérons maintenant un volume, $V(t)$, limité par une surface $S(t)$ de cinématique arbitraire. Toutefois on impose à $V(t)$ de coïncider avec $V_m(t)$ à l'instant t . La règle de Leibniz donne,

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{S(t)} \rho \mathbf{v}_S \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.24)$$

Puisque les volumes $V(t)$ et $V_m(t)$ coïncident à l'instant t , les intégrales de volume de chaque membre de droite de (2.23) et (2.24) sont égales (termes en bleu). On a donc, pour tout volume $V(t)$ coïncidant à l'instant t avec le volume $V_m(t)$,

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m(t)} \rho dV = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV + \int_{S(t)} \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.25)$$

Le bilan de masse sur un volume matériel s'énonce : la masse d'un volume matériel est constante,

$$\frac{d}{dt} \int_{V_m(t)} \rho dV = 0. \quad (2.26)$$

En conséquence, en vertu de l'identité (2.25), on a aussi pour le volume $V(t)$,

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV}_{\text{Masse de } V} = - \underbrace{\int_{S(t)} \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} dS}_{\text{Flux net sortant de } \rho \mathbf{v}} \quad (2.27)$$

Le premier membre représente la variation de la masse contenue dans le volume V et le membre de droite représente le flux net entrant de masse (débit masse entrant, \mathbf{n} est dirigé vers l'extérieur de S) dans le volume V et on peut énoncer le bilan de masse sur un volume arbitraire, par la phrase suivante : la variation de la masse d'un volume quelconque est égale au débit net entrant dans ce volume.

On retrouve bien les énoncés sur un volume matériel. Dans ce cas l'intégrale de surface est identiquement nulle ($\mathbf{v}_S \cdot \mathbf{n} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$) et le débit sortant est nul. Pour un volume fixe, $\mathbf{v}_S \cdot \mathbf{n} = 0$, l'intégrale représente le débit masse entrant et on établit sans hypothèse superfétatoire l'équation de bilan de masse (1.33) sur un volume fixe.

2.3.2 Vitesse et vitesses moyennes

Pour un mélange de fluides, on raisonne avec deux ensembles de grandeurs : massiques et molaires. On définit, dans les deux systèmes de variables, les vitesses moyennes responsables de la convection et les vitesses de diffusion, mesurant l'écart à la moyenne. D'une façon générale, on tente de rester cohérent en notant les quantités massiques avec des minuscules et les quantités molaires avec des majuscules. C'est l'un des usages les plus répandus, (voir par exemple [Bird et al. , 2007](#), [Welty et al. , 2001](#))

Description massique. Chaque constituant étant animé par un champ de vitesse individuel, on définit le flux^(a) de masse de chaque espèce par,

$$\mathbf{n}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad (2.28)$$

Cette quantité représente le débit-masse du constituant α par unité d'aire de la surface considérée. Elle s'exprime en $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$. La vitesse moyenne du mélange, \mathbf{v} , est donnée par,

$$\mathbf{n} = \rho \mathbf{v} = \sum_{\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad (2.29)$$

où ρ est la masse volumique du mélange. La vitesse moyenne ainsi définie est conforme à l'usage en mécanique, elle représente la quantité de mouvement par unité de masse du mélange. En exprimant ce résultat avec les fractions massiques, on a,

$$\mathbf{v} = \sum_{\alpha} \omega_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad (2.30)$$

On définit la vitesse de diffusion de l'espèce α comme l'écart à la vitesse moyenne \mathbf{v} .

$$\mathbf{v}_{D\alpha} = (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}) \quad (2.31)$$

On définit le flux^(a) massique de diffusion par,

$$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha (\mathbf{v} - \mathbf{v}_\alpha) \quad (2.32)$$

Dans le cas particulier d'un mélange à deux constituants, A et B, la théorie cinétique des gaz et d'autres arguments que l'on développera plus loin, suggèrent que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Les mêmes arguments servent en mécanique des fluides pour justifier la relation entre le tenseur des contraintes visqueuses et le gradient des vitesses. De toutes façons, dans de nombreuses situations, cette relation permet d'interpréter correctement l'expérience. Cette loi de comportement, s'appelle la loi de Fick,

$$\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A \quad (2.33)$$

où D_{AB} est le coefficient de diffusion binaire de A dans B. Elle n'est valable sous cette forme que pour un mélange binaire, lorsque par exemple le constituant d'intérêt existe à l'état de trace dans un mélange comme la vapeur d'eau dans l'air ambiant.

Description molaire. La description en terme de masse est malcommode lorsque l'écoulement est le siège d'une réaction chimique homogène ou hétérogène, comme au contact d'une paroi qui limite l'écoulement. Le système des grandeurs molaires est alors mieux adapté. On définit le flux molaire de l'espèce α ,

$$\mathbf{N}_\alpha = c_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad (2.34)$$

On définit la vitesse molaire moyenne par,

$$\mathbf{N} = c \mathbf{V} = \sum_{\alpha} c_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad (2.35)$$

^(a)Plus précisément, il s'agit d'une densité de flux. On raccourcit le nom en flux, en suivant l'usage anglo-saxon de *flux*. Quand on veut explicitement parler de flux, on utilise le terme débit (*flow-rate*).

| Paramètres massiques | | Paramètres molaires | |
|--|----------------------|---|----------------------|
| $\mathbf{v} = \omega_A \mathbf{v}_A + \omega_B \mathbf{v}_B$ | vitesse moyenne | $\mathbf{V} = x_B \mathbf{v}_A + x_B \mathbf{v}_B$ | vitesse moyenne |
| $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}$ | vitesse de diffusion | $\mathbf{v}_A - \mathbf{V}$ | vitesse de diffusion |
| $\mathbf{j}_A = \rho_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v})$ | flux de diffusion | $\mathbf{J}_A = c_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{V})$ | flux de diffusion |
| $\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A$ | loi de Fick | $\mathbf{J}_A = -c D_{AB} \nabla x_A$ | loi de Fick |
| $\mathbf{n}_A = \rho_A \mathbf{v}_A$ | flux total | $\mathbf{N}_A = c_A \mathbf{v}_A$ | flux total |
| $\mathbf{n}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A + \omega_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B)$ | | $\mathbf{N}_A = -c D_{AB} \nabla x_A + x_A (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B)$ | |

Tableau 2.1: Paramètres de vitesse et de flux pour un mélange binaire. Voir aussi les paramètres de composition au tableau 1.1.

On définit la vitesse de diffusion molaire comme l'écart à la moyenne,

$$\mathbf{V}_{D\alpha} = (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{V}) \quad (2.36)$$

On définit le flux^(a) molaire de diffusion par,

$$\mathbf{J}_\alpha = c_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{V}) \quad (2.37)$$

La loi de Fick pour un mélange binaire s'exprime aussi en variables molaires par,

$$J_A = -c D_{AB} \nabla x_A \quad (2.38)$$

On notera que pour un mélange de gaz parfaits à pression et température constantes (1.22), l'expression molaire est plus simple car la concentration totale c est constante.

Les deux énoncés simplifiés de la loi de Fick pour un mélange binaire (2.33) et (2.38) sont équivalents. On laisse le soin au lecteur de le vérifier à l'aide des formules de transformation des variables massiques et molaires résumées aux tableaux 1.1 et 2.1.

2.3.3 Le bilan de masse

Le bilan de masse s'énonce de la façon suivante : quelque soit le volume considéré dans le système fluide, $V(t)$, la variation de sa masse, M est égale au débit net de masse entrant dans le volume,

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV = - \int_S \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} dS. \quad (2.39)$$

où $\mathbf{v}_S \cdot \mathbf{n}$ est la vitesse géométrique de déplacement de la surface S .

2.3.4 Le bilan des espèces

On considère maintenant uniquement l'espèce α . Le bilan de l'espèce s'énonce par : quelque soit le volume considéré, pour l'espèce considérée, la variation de la masse du constituant α contenu dans le volume V est égale à la somme du débit net entrant et de la production de l'espèce α ,

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_\alpha dV = - \int_S \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} dV + \int_V r_\alpha dV, \quad (2.40)$$

où r_α représente le taux de production volumique de l'espèce considérée. On notera que tous les taux de production ne sont pas indépendants, puisque en sommant les bilans des espèces, la production totale de masse doit être nulle, $r = \sum_\alpha r_\alpha = 0$. Il n'y a donc jamais de production nette de masse mais, plutôt, une redistribution de la masse sur les différents constituants du mélange. Cette conclusion découle directement de la définition de la masse volumique du

mélange (1.5) et de la vitesse du centre de masse (2.29).

En effet, si l'écoulement est le siège d'une réaction chimique, les taux de production locaux des espèces sont liés par la relation stoechiométrique. Lorsque certains constituants réagissent, on a l'habitude de rendre compte de ce phénomène par l'équation de réaction chimique suivante,



où le membre de gauche représente les réactifs et le membre de droite les produits. En général, plusieurs réactions se déroulent simultanément. On en considère notamment plusieurs centaines pour décrire la combustion dans un foyer d'un turbo-réacteur. On ne considère que la réaction de bilan globale de toute ces réactions que l'on écrit symboliquement,

$$\sum_{\alpha} a'_{\alpha} A_{\alpha} \rightleftharpoons \sum_{\alpha} a''_{\alpha} A_{\alpha}. \quad (2.42)$$

où $a_{\alpha} = a''_{\alpha} - a'_{\alpha}$ sont les coefficients stoechiométriques.^(b) La différence est effectuée dans le sens produits moins réactifs. Si une espèce ne réagit pas, on dit quelle est inerte et pour cette espèce, on a nécessairement, $a_{\alpha} = 0$ et $r_{\alpha} = 0$.

Le schéma réactionnel indique symboliquement la relation entre les différents taux de production *molaire* des constituants. Pour toutes les espèces participant à la réaction, donc non inertes, $a_{\alpha} \neq 0$, on a

$$\frac{R_1}{a_1} = \frac{R_2}{a_2} = \dots = \frac{R_i}{a_i} = \dots = R, \quad i \in [1, N]/a_i \neq 0 \quad (2.43)$$

où le taux de production molaire est lié au taux de production massique par,

$$R_{\alpha} = r_{\alpha}/M_{\alpha} \quad (2.44)$$

Pour un système homogène, R représente la vitesse de réaction volumique. Avec les conventions de signe adoptées, $R > 0$ lorsque la réaction se produit dans le sens de la lecture. On notera qu'en général, $\sum_{\alpha} R_{\alpha} \neq 0$. Par exemple la réaction de formation de l'eau, $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ détruit de la quantité de matière : pour trois moles consommées, deux moles sont produites.

2.3.5 Le bilan de quantité de mouvement

Le bilan de quantité de mouvement s'énonce par la phrase suivante : quelque soit le volume considéré, le taux de variation de la quantité de mouvement est égal à la somme des flux net entrant de quantité de mouvement et des forces appliquées. On distingue en mécanique les actions de contact, décrites par le tenseur des contraintes, \mathbb{T} , qui s'exercent sur le surface limitant le volume V et les forces de volume, \mathbf{g} , comme la gravité par exemple.

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} dV = - \int_S \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} dS + \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbb{T} dS + \int_V \rho \mathbf{g} dV \quad (2.45)$$

On notera que si les forces de volume sont différentes selon les espèces en présence, il faut remplacer $\rho \mathbf{g}$ par $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha}$. Ce cas se présente notamment si le fluide contient des ions de charges différentes soumis à un champ électrique.

^(b) Il n'est pas toujours possible de réduire le schéma de réaction à une seule équation de type (2.42). En général plusieurs équations de ce type sont nécessaires.

2.3.6 Le bilan de moment de quantité de mouvement

En mécanique, les efforts appliqués sont représentés par le tenseur des efforts. Pour que la description mécanique soit complète, il faut également écrire le bilan des moments de la quantité de mouvement. Dans les applications courantes de la mécanique des fluides, les couples appliqués ne résultent que du moment des forces appliquées. Quelque soit le volume considéré,

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{r} \times \mathbf{v} dV = - \int_S \rho \mathbf{r} \times \mathbf{v} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} dS + \int_S \mathbf{r} \times (\mathbf{n} \cdot \mathbb{T}) dS + \int_V \mathbf{r} \times \rho \mathbf{g} dV \quad (2.46)$$

où \mathbf{r} est le vecteur position. Si des molécules polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire électrique, sont soumises à un champ électrique, ou des substances magnétiques, possédant une aimantation, sont plongées dans un champ magnétique, il convient alors d'ajouter ces contributions supplémentaires.

2.3.7 Le bilan d'énergie totale

Le premier principe de la thermodynamique exprime l'équivalence entre travail et chaleur. Il stipule que la variation d'énergie totale d'un système fermé, c'est-à-dire la somme de l'énergie interne u et de son énergie mécanique $\frac{1}{2}v^2$, où v est le module de la vitesse, est égale à la somme de la puissance des efforts appliqués et de la puissance thermique apportée au système. La chaleur est soit apportée à la frontière du système par un certain flux de chaleur \mathbf{q} où par un chauffage volumique caractérisé par des sources volumiques q''' . On précisera par la suite la nature de ces sources. Pour un système ouvert, quelque soit le volume considéré, on considère le principe suivant,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \rho \left(u + \frac{1}{2}v^2 \right) dV = & - \int_S \rho \left(u + \frac{1}{2}v^2 \right) (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} dS + \int_S (\mathbf{n} \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} dS + \int_V \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{v} dV \\ & - \int_S \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_V q''' dV \end{aligned} \quad (2.47)$$

où $u = \hat{U}$ est l'énergie interne du fluide par unité de masse, \mathbf{q} est le flux de chaleur et où le signe moins rappelle que la normale à S est dirigée vers l'extérieur de V . Le premier terme du membre de droite représente le débit net d'énergie totale entrant dans le système.

Il convient à ce point d'ajouter les remarques suivantes.

- Pour calculer le membre de gauche du bilan d'énergie et le premier terme du membre de droite, on a admis que l'on savait déterminer l'énergie interne. On a simplement considéré qu'au lieu d'avoir une valeur déterminée, comme pour un système homogène, on avait un champ de u . Quand cela sera nécessaire, on supposera que u , et les autres variables d'état s'expriment en fonction des valeurs locales des paramètres d'état. Cela signifie notamment que ces variables ont un sens, c'est-à-dire (i) qu'on sait les définir et (ii) que leurs valeurs permettent de déterminer l'énergie interne ou tout autre fonction d'état selon la relation établie pour un système homogène à l'équilibre. Or, rien n'assure que l'équilibre thermodynamique existe dans l'élément de volume, on postulera néanmoins que l'on peut utiliser les relations à l'équilibre. Ce postulat est classiquement nommé, l'hypothèse d'équilibre local. Il signifie que les déséquilibres sont petits. Landau & Lifchitz (1967) discutent en détail du sens qu'il faut donner à cette expression.
- Si les forces de volume sont différentes pour chaque espèce, on doit considérer que chaque champ \mathbf{g}_α travaille avec sa propre vitesse et remplacer $\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{v}$ par $\sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha$
- Si les forces de volume dérivent d'un potentiel indépendant du temps, $\mathbf{g} = -\nabla E_p$, on peut choisir d'incorporer la puissance des forces de volume dans les deux premiers termes

du bilan en ajoutant à l'énergie totale u^t , l'énergie potentielle E_p . On peut aussi décider d'incorporer le potentiel dans la description thermodynamique du fluide. Par exemple dans le cas de la gravité, on aura $E_p = -g_z z$ et on ajoute l'altitude z aux variables thermodynamiques. Les deux choix décrits s'excluent mutuellement.

- Les sources volumiques considérées sont, par exemple, le chauffage par effet Joule, l'absorption de rayonnement électro-magnétique où la chaleur dégagée par une réaction nucléaire à l'exclusion formelle de la chaleur liée aux réactions chimiques qui est déjà décrite par la dépendance de l'énergie interne par rapport à la composition (Bird *et al.*, 2007, p. 589).

2.3.8 Le second principe et le bilan d'entropie

On montrera plus loin que sous l'hypothèse de l'équilibre local, le bilan d'entropie s'obtient à partir des équations de bilan que nous avons écrites jusqu'à présent. On dit que le bilan d'entropie est une équation de bilan secondaire car elle n'est pas indépendante des équations de bilans dites primaires obtenues à partir du bilan de masse, de quantité de mouvement, de son moment et d'énergie.

Pour appliquer le second principe à un système quelconque, qui est un principe indépendant des précédents, on doit distinguer l'apport d'entropie venant de l'extérieur, ΔS_e , de la source d'entropie interne liée à l'irréversibilité des phénomènes ΔS_i , voir (1.28). De plus, on va encore invoquer l'hypothèse d'équilibre local pour l'entropie en tant que fonction d'état. Quel que soit le volume considéré, le second principe s'énonce sous la forme d'une inégalité,

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho s \, dV = - \int_S \rho s (\mathbf{v} - \mathbf{v}_S) \cdot \mathbf{n} \, dS - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s \, dS + \int_V \frac{q'''}{T} \, dV + \int_V \sigma \, dV, \quad \sigma \geq 0 \quad (2.48)$$

où $s = \widehat{S}$ est l'entropie par unité de masse. On notera, \mathbf{j}_s , le flux diffusif d'entropie. Il représente l'apport d'entropie venant de l'extérieur du système. Ce flux, à l'image de ceux intervenant dans les autres équations de bilan, n'est pas déterminé par les principes fondamentaux. σ représente la source volumique interne d'entropie autre que celle liée aux sources volumiques de chaleur q''' . Elle mesure le caractère irréversible de l'évolution du système. Si l'évolution est réversible, c'est-à-dire qu'à chaque instant le fluide est dans un état d'équilibre thermodynamique, alors $\sigma = 0$.

2.4 Les équations locales primaires

Pour chaque équation de bilan, on applique la règle de Leibniz (2.21) au membre de gauche. Le lecteur pourra vérifier que toutes les équations de bilan se mettent sous la forme,

$$\int_V \frac{\partial \rho \psi}{\partial t} \, dV = - \int_S \mathbf{n} \cdot \rho \mathbf{v} \psi \, dS - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_\psi \, dS + \int_V \phi_\psi \, dV. \quad (2.49)$$

On dit que $\rho \mathbf{v} \psi$ est le flux convectif associé à la quantité ψ et que \mathbf{j}_ψ est le flux diffusif correspondant. On l'appelle diffusif car il résulte de l'agitation moléculaire au sein du fluide. La théorie cinétique des gaz permet de donner une expression à ces flux, pour les gaz dilués seulement. La quantité ϕ_ψ est la source volumique associée à la grandeur ψ . Le tableau 2.2 donne leur définition ainsi que celle de ψ , la quantité transportée.

On applique ensuite le théorème de Gauss (2.20) à chaque intégrale de flux. On peut alors regrouper tous les termes sous le même signe somme,

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \psi) + \nabla \cdot \mathbf{j}_\psi - \phi_\psi \right] \, dV = 0 \quad (2.50)$$

| 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 | $\frac{\mathbf{j}_s}{T}$ | $\sigma + \frac{q'''}{T}$ |

Tableau 2.2: Définition des variables pour l'équations de bilan monophasique généralisée (2.49). \mathbf{v} est la vitesse, \mathbb{T} est le tenseur des contraintes, \mathbf{g} représente les forces de volume, \mathbf{q} est le flux de chaleur et u , s sont respectivement l'énergie interne massique et l'entropie massique et \mathbb{R} est le tenseur antisymétrique associé au vecteur position \mathbf{r} , $R_{ij} = \epsilon_{ijk}r_k$. Si les forces de volume sont différentes sur chaque constituant, il faut tenir compte des remarques faites aux paragraphes 2.3.7 et 2.3.5 sur les forces de volume et leur puissance.

Comme l'énoncé des principes peut être appliqué à tout volume considéré dans le domaine fluide, l'intégrale doit être nulle quelque soit son support d'intégration. En conséquence, l'expression sous le signe somme doit être identiquement nulle, ce qui donne les *équations de bilan locales et instantanées*,^(c)

$$\boxed{\frac{\partial \rho\psi}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}\psi) - \nabla \cdot \mathbf{j}_\psi + \phi_\psi} \quad (2.51)$$

On rappelle que les flux diffusifs ne sont pas, à ce point, spécifiés comme d'ailleurs la source volumique d'entropie. Les équations de bilan ne sont pas *fermées*. Elles expriment sous une forme locale équivalente les bilans globaux. En intégrant l'équation locale (2.51) sur un volume fixe ou un volume matériel, et en utilisant la règle de Leibniz et le théorème de Gauss, on obtient respectivement, les équations de bilan exprimées sur un volume fixe ou un volume matériel. On laisse le soin au lecteur d'effectuer cette transformation.

Il est important de considérer que les équations locales sont strictement équivalentes aux principes de départ. Pour la résolution des problèmes pratiques, il est souvent plus efficace d'appliquer directement les principes fondamentaux plutôt que de prendre les équations locales comme point de départ.

Note sur le bilan du moment de la quantité de mouvement On montre à l'annexe B que si deux des trois propositions suivantes est vérifiée, alors la troisième résulte,

- Le bilan de quantité de mouvement est vérifié
- Le tenseur des contraintes est symétrique
- Le bilan de moment de la quantité de mouvement est vérifié

Comme en mécanique des fluides, le tenseur des contraintes est généralement symétrique pour des fluides ordinaires, il est inutile de prendre en compte le bilan du moment de la quantité de mouvement qui est automatiquement vérifié lorsque l'on a déjà écrit le bilan de quantité de mouvement. Pour que cette proposition soit vraie il est nécessaire que les couples appliqués au fluide ne résulte que du moment des forces appliquées.

2.5 Les différentes formes des équations locales

Les équations locales sous la forme (2.51) sont appelées les *équations locales primaires* car elles découlent directement de l'expression des principes fondamentaux. On qualifie parfois leur forme

^(c) On a implicitement supposé que le domaine ne comportait pas de surface de discontinuité. Ces cas importants pour les applications seront traités lors de la modélisation des écoulements diphasiques.

| Bilan | flux total \mathbf{j}_ψ^t | flux convectif $\rho\psi\mathbf{v}$ | flux diffusif \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 |

Tableau 2.3: Expression des flux totaux pour l'équation de bilan (2.52).

de forme de *conservative*, car elles font intervenir la quantité volumique $\rho\psi$ qui intégrée sur le volume donne la quantité directement impliquée dans le bilan considéré : masse, quantité de mouvement, énergie totale et entropie. On notera que $\psi = \widehat{\Psi}$ est une quantité massique (par unité de masse) tandis que $\rho\psi$ est une quantité volumique. Il y a deux autres formes des équations locales qui sont utiles à connaître :

- la forme dite des flux totaux
- la forme dite convective, n'impliquant que les flux diffusifs et les sources.

2.5.1 La forme dite des flux totaux

Cette forme est commode lorsque l'on considère des systèmes ouverts en *régime permanent*. On introduit la notion de flux total, somme du flux convectif et du flux diffusif. Pour chaque équation primaire, le flux total est défini au tableau 2.3. Les équations de bilan locales et instantanés peuvent ainsi s'écrire,

$$\boxed{\frac{\partial\rho\psi}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\psi^t + \phi_\psi} \quad (2.52)$$

Pour un système macroscopique ouvert en régime permanent, les bilans sont simples à écrire puisqu'il se résument à un bilan de flux total : flux net sortant égale production.

On peut également interpréter l'équation locale sous la forme (2.52) comme l'application des principes fondamentaux à un *volume fixe infinitesimal*.

2.5.2 La forme dite convective

Cette forme est pratique pour obtenir les équations secondaires comme le bilan d'énergie mécanique et, entre autres, le bilan d'énergie interne. Elle consiste à combiner le bilan de masse local avec toutes les autres équations de bilan primaires. En développant les produits dans de la dérivée temporelle et dans la divergence du flux convectif (2.51), il vient,

$$\rho \frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial\rho}{\partial t} = -\psi \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) - \rho\mathbf{v} \cdot \nabla\psi - \nabla \cdot \mathbf{j}_\psi + \phi_\psi \quad (2.53)$$

On observe que les deux termes de part et d'autre du signe égal, se compensent exactement puisqu'il représentent ψ fois le bilan de masse. En conséquence on a aussi,

$$\rho \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\rho\mathbf{v} \cdot \nabla\psi - \nabla \cdot \mathbf{j}_\psi + \phi_\psi \quad (2.54)$$

En introduisant la dérivée convective^(d),

$$\frac{D\psi}{Dt} \triangleq \frac{\partial\psi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\psi \quad (2.55)$$

^(d)Une dérivée droite suffirait, on suit encore ici l'usage anglo-saxon. La dérivée convective représente la dérivée totale par rapport au temps en suivant le mouvement du fluide.

les équations de bilan adoptent la forme suivante,

$$\boxed{\rho \frac{D\psi}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\psi + \phi_\psi} \quad (2.56)$$

On peut également interpréter l'équation locale sous la forme (2.56) comme l'application des principes fondamentaux à un *volume matériel infinitesimal*.

Note sur une forme particulière du bilan de masse. En thermodynamique, on introduit le volume comme variable d'état. Le volume massique \widehat{V} est défini comme le quotient du volume par la masse qu'il contient. On le note souvent, v ,

$$v = \widehat{V} = \frac{1}{\rho} \quad (2.57)$$

La divergence du champ de vitesse est égale à la variation relative du volume massique de la particule fluide. Le bilan de masse sous forme primaire (2.51) s'écrit,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \nabla \rho \quad (2.58)$$

que l'on peut écrire sous la forme suivante,

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2.59)$$

En changeant de variable $v = 1/\rho$, on obtient une équation d'évolution du volume massique,

$$\boxed{\rho \frac{Dv}{Dt} = \nabla \cdot \mathbf{v}} \quad (2.60)$$

2.6 Les équations locales secondaires

L'application des principes fondamentaux produit 4 équations de bilan locales et instantanées rigoureusement équivalentes aux équations globales correspondantes. On les appelle les équations locales primaires. Pour les besoins de la section suivante, on les explicite dans leur forme convective,

2.6.1 Les équations primaires sous forme convective

Le bilan masse peut s'écrire,

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2.61)$$

Le bilan des espèces peut s'écrire,

$$\rho \frac{D\omega_\alpha}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + r_\alpha \quad (2.62)$$

Le bilan de quantité de mouvement peut s'écrire,

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \nabla \cdot \mathbb{T} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \quad (2.63)$$

où on a pris en compte le caractère éventuellement différent des forces de volume sur chaque constituant.

En mécanique des milieux continus, on décompose le tenseur des contraintes en partie visqueuse et partie isotrope liée à la pression. Pour un fluide parfait, on a simplement $\mathbb{T} = -p\mathbb{I}$, où \mathbb{I} est le tenseur unité. La décomposition du tenseur des contraintes s'écrit,

$$\mathbb{T} \triangleq -p\mathbb{I} + \mathbb{V} \quad (2.64)$$

ce qui définit le tenseur des contraintes visqueuses, \mathbb{V} . On admettra qu'au voisinage de l'équilibre thermodynamique, p est aussi la pression thermodynamique. La forme convective du bilan de quantité de mouvement s'écrit alors,

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbb{V} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \quad (2.65)$$

Le bilan d'énergie totale s'écrit sous la même forme,

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(u + \frac{1}{2} v^2 \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}. \quad (2.66)$$

L'interprétation de cette équation est identique au bilan global qui lui est équivalent : la variation d'énergie totale d'une particule fluide est égale à la somme de la puissance thermique apportée et de la puissance mécanique apportée au système : actions de contact et forces de volume. On notera qu'on a pas pris en compte ici les sources volumiques de chaleur q''' .

2.6.2 Les équations secondaires

Les équations locales dites secondaires sont des combinaisons des équations locales primaires. Elles ne sont donc pas indépendantes des premières et n'apportent pas d'informations supplémentaires. Toutefois, elles expriment les différents transferts entre formes d'énergie. Elles permettent également d'obtenir l'expression des sources d'entropie au voisinage de l'équilibre thermodynamique ce qui permet d'identifier le caractère irréversible de certains transferts.

Le bilan d'énergie mécanique. Cette équation s'obtient en multipliant scalairement le bilan de quantité de mouvement par \mathbf{v} , la vitesse moyenne,

$$\mathbf{v} \cdot \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = (\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v} \quad (2.67)$$

En réorganisant le premier membre, on obtient,

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) = (\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v} \quad (2.68)$$

où $\frac{1}{2} v^2 = \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$ est l'énergie mécanique.

Le bilan d'énergie interne. Le bilan d'énergie interne s'obtient en retranchant du bilan d'énergie totale (2.66), le bilan d'énergie mécanique (2.68). Cette opération nécessite en outre de développer la divergence du produit $\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}$. En composantes on a,^(e)

$$\frac{\partial}{\partial x_i} T_{ij} v_j = v_j \frac{\partial}{\partial x_i} T_{ij} + T_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} v_j, \quad \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) = (\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v} \quad (2.69)$$

^(e)En toute rigueur, le produit doublement contracté de deux tenseurs vaut $A_{ij}B_{ji}$. On aurait alors, $\nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) = (\nabla \cdot \mathbb{T}) \cdot \mathbf{v} + {}^t \mathbb{T} \cdot \nabla \mathbf{v}$. On a utilisé la symétrie du tenseur des contraintes.

On obtient alors,

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \quad (2.70)$$

En décomposant le tenseur des contraintes (2.64), on obtient,^(e)

$$(-p\delta_{ij} + V_{ij}) \frac{\partial}{\partial x_i} v_j = -p \frac{\partial}{\partial x_i} v_i + V_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} v_j, \quad \mathbb{T} : \nabla \mathbf{v} = -p \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} \quad (2.71)$$

En reportant dans le bilan d'énergie interne (2.70), on obtient finalement,

$$\boxed{\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - p \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha}} \quad (2.72)$$

Cette équation représente le bilan d'énergie interne d'un volume matériel infinitesimal, c'est ce que l'on nomme aussi habituellement une particule fluide. On notera que le dernier terme est nul lorsque les forces de volume sont identiques sur chaque constituant ou que le fluide ne comporte qu'un seul constituant.

En introduisant la décomposition (2.69) et (2.71) dans le bilan d'énergie mécanique, on obtient une interprétation plus claire de ce bilan,

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) = \nabla \cdot (\mathbb{T} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{v} + p \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} \quad (2.73)$$

Cette équation s'interprète conformément au théorème de l'énergie cinétique. Les deux premiers termes représentent la puissance des forces extérieures (actions de surface et de volume) et les deux derniers représentent la puissance des forces intérieures. On reconnaît ces deux derniers termes dans le bilan d'énergie interne (2.72) mais avec des signes opposés. Ils représentent donc des transferts entre énergie mécanique et énergie interne.

- La puissance de compression du fluide par unité de volume $-p/\rho \nabla \cdot \mathbf{v} = -p \frac{Dv}{Dt}$, voir (2.60). Ce terme est positif lorsque le fluide est comprimé ($dv < 0$), c'est alors un puits d'énergie mécanique et une source pour l'énergie interne. Le signe de ce terme n'est pas contraint par le second principe. Comme on le verra plus loin. En conséquence, il représente un transfert *reversible* entre énergie interne et énergie mécanique.
- $\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}$ représente la puissance volumique dissipée en chaleur par les contraintes visqueuses. On verra plus tard que le second principe impose à ce terme d'être non négatif, ce qui signe son caractère irréversible et strictement dissipatif. C'est donc toujours une source pour l'énergie interne et un puits pour l'énergie mécanique : l'énergie mécanique consommée par cet effet est perdue de façon irréversible et transformée en chaleur.
- On notera que ces deux termes d'échange n'apparaissent pas dans le bilan d'énergie totale (2.66). Ce qui est une autre façon de dire que ce sont des termes de redistribution.

Sous certaines conditions, le bilan d'énergie mécanique permet d'obtenir l'équation de Bernoulli. Notamment on doit considérer le fluide strictement incompressible ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$). La puissance de compression du fluide est donc identiquement nulle et le seul terme d'échange entre énergie interne et énergie mécanique est lié à la seule dissipation visqueuse. C'est ce que l'on appelle aussi la perte de charge. On verra que la caractère irréversible (perte) est aussi une conséquence du second principe. C'est bien le second principe qui fournit l'interprétation correcte de la notion de perte de charge.

Bilan d'enthalpie. Le flux total d'énergie, \mathbf{e} , ne fait apparaître que l'enthalpie. C'est pourquoi on préfère souvent écrire l'équation d'énergie (2.72) avec l'enthalpie, $h \triangleq u + p/\rho = u + pv$. Cette équation permettra d'établir une équation d'évolution de la température qui est à la base de la modélisation des transferts de chaleur. En différenciant la définition de l'enthalpie, $h = u + p/\rho = u + pv$, et en utilisant la forme particulière du bilan de masse (2.60), on obtient,

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{Dp}{Dt} - p \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2.74)$$

où $h = \hat{H}$ est l'enthalpie massique. Le bilan d'enthalpie a pour expression,

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \frac{Dp}{Dt} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \quad (2.75)$$

L'équation de la température s'obtient en explicitant la dépendance de l'enthalpie massique avec la température, la pression et la composition (1.163),

$$\frac{Dh}{Dt} = C_P \frac{DT}{Dt} + \left(v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, \omega_{\beta}} \right) \frac{Dp}{Dt} + \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}} \frac{D\omega_{\alpha}}{Dt} \quad (2.76)$$

où on a posé $C_P = \hat{C}_p$. En utilisant les bilans des espèces (2.62), on obtient finalement,

$$\boxed{\rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, \omega_{\beta}} \frac{Dp}{Dt} + \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}} (\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha} - r_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha}} \quad (2.77)$$

Bird *et al.* (2007) proposent une liste exhaustive des différentes formes que peuvent prendre les différents équations d'énergie.

Bilan d'entropie. On admet que la relation générale entre l'énergie interne u , l'entropie s , le volume massique v et la quantité de matière n_{α} , obtenue pour des états d'équilibre est encore valable au voisinage de l'équilibre thermodynamique (hypothèse d'équilibre local). Sous cette condition expresse, ces grandeurs sont liées par la relation différentielle (1.168). En l'appliquant aux dérivées convectives, on obtient,

$$\frac{Du}{Dt} = T \frac{Ds}{Dt} - p \frac{Dv}{Dt} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{D\omega_{\alpha}}{Dt} \quad (2.78)$$

En substituant les dérivées convectives par leurs expressions déduites du bilan de matière (2.62) et en reportant le résultat dans le bilan d'énergie interne (2.72), on obtient le résultat suivant,

$$\boxed{T \rho \frac{Ds}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{\mathcal{M}_{\alpha}} (\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha} - r_{\alpha})} \quad (2.79)$$

qui représente le point de départ,

- de l'analyse des conditions d'équilibre thermodynamique,
- et de la fermeture des équations locales instantanées.

2.7 Fermeture des équations locales

Les équations de bilan locales primaires et secondaires ne sont pas *fermés*. Deux attitudes complémentaires sont alors couramment rencontrées.

- L'expérience ou des modèles microscopiques comme la théorie cinétique des gaz permettent de trouver ou de suggérer des formes pour les différents flux et sources présentes dans les équations de bilan. On vérifie ensuite que ces lois de comportement sont compatibles avec l'expression du second principe. La loi de Fick, la loi de Navier et la loi de Fourier sont des exemples de ce type de relations de fermeture.
- Une autre attitude consiste à rechercher les formes de ces relations à partir d'une interprétation étendue des principes fondamentaux. C'est l'objet de la thermodynamique des phénomènes irréversibles (TPI).

On se limitera, par la suite, au cas d'un mélange de deux constituants et on suivra en partie les développements de [Landau & Lifchitz \(1971, §58-59\)](#). Cette limitation permet, dans un premier temps, de réduire sensiblement 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 citera toutefois les résultats utiles dans le cas général. 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 \(1967\)](#).

Notre principal objectif est, ici, de justifier les expressions des flux de chaleur et de masse fournies sans trop de détail, c'est un doux euphémisme, par [Welty *et al.* \(1976, eq. 26-63\)](#) ou [Lienhard IV & Lienhard V \(2008\)](#) encore dans le cas particulier des mélanges de fluides parfaits pour les applications de combustion par [Kuo \(2005, eq. 3-61\)](#). On a jugé souhaitable de décrire la manière dont sont obtenues ces expressions pour permettre d'apprécier les approximations leur correspondant.

Il ne faut pas perdre de vue que ce problème de fermeture à l'échelle moléculaire, quoiqu'important du point de vue fondamental, ne résout pas l'intégralité des problèmes pratiques. En effet, l'immense majorité des applications industrielles mettent en oeuvre des écoulements turbulents pour lesquels les phénomènes moléculaires ne jouent pas un rôle prépondérant à l'exception, cependant, du voisinage immédiat des parois. Pour décrire ces phénomènes, on a recours à des *équations moyennées* en temps ou plus généralement filtrées en temps et en espace. L'opération de moyenne introduit un *second problème de fermeture* à l'échelle du filtre, c'est de loin la problématique la plus contraignante pour la modélisation des écoulements turbulents, diphasiques avec ou sans changement de phase et éventuellement réactifs.

On revient rapidement sur le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles.

2.7.1 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. On rappelle brièvement ici les notions développées au chapitre précédent.

- 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 variable, 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 paramètre 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). Notamment celle relative à la chaleur.
 - On ne peut pas calculer la *vitesse* d'évolution du système : ni le temps, ni les propriétés de transport comme la viscosité 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. On admet que dans un système ces grandeurs sont représentées par des champs.
- 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 permet l'interprétation de l'équation d'évolution de l'entropie.
- Les flux non convectifs : \mathbf{q} , \mathbb{V} , \mathbf{j}_α sont la conséquence des *forces* motrices qui les engendrent ∇T , $\nabla \mathbf{v}$, $\nabla \mu_\alpha$.
- La relation entre les flux et les forces est 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 entre forces et flux).

2.7.2 Flux et sources d'entropie

Le point de départ de cette discussion est le bilan d'entropie (2.79). On distingue les actions extérieures (flux d'entropie) des sources car ils s'expriment dans une équation locale sous la forme de la divergence d'un certain vecteur, les seconds étant des termes source volumiques. Une des décompositions possibles est la suivante,

$$\mathbf{j}_s = \frac{1}{T} \left(\mathbf{q} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right) \quad (2.80)$$

$$\sigma = -\mathbf{q} \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{M_{\alpha}} \nabla \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} \right) - \frac{\mathbf{g}_{\alpha}}{T} \right) - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{T} \quad (2.81)$$

On notera que cette expression fait intervenir les gradients de la température et des potentiels chimiques. La relation de Gibbs-Duhem (1.146) montre que ces derniers ne sont pas indépendants. C'est pourquoi, on préfère mettre le résultat précédent sous la forme,

$$\mathbf{j}_s = \frac{\mathbf{q}_T}{T} + \sum_{\alpha} \frac{\bar{S}_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \quad (2.82)$$

$$T\sigma = -\mathbf{q}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \mathbb{V} : \nabla \mathbf{v} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \frac{c\tilde{R}T}{\rho_{\alpha}} \mathbf{d}_{\alpha} - \sum_{\alpha} r_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \quad (2.83)$$

où les \mathbf{d}_{α} sont de somme nulle, ce qui exprime clairement et symétriquement leur dépendance et le flux thermique à proprement parler \mathbf{q}_T est défini comme le flux total auquel on a retranché la contribution liée au transfert de masse,

$$\mathbf{q}_T = \mathbf{q} - \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \quad (2.84)$$

$$c\tilde{R}T \mathbf{d}_{\alpha} = c_{\alpha} T \nabla \left(\frac{\bar{G}_{\alpha}}{T} \right) + c_{\alpha} \bar{H}_{\alpha} \frac{\nabla T}{T} - \omega_{\alpha} \nabla p - \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} + \omega_{\alpha} \sum_{\beta} \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta} \quad (2.85)$$

Pour obtenir cette seconde forme, on suit les étapes du calcul fournies par Curtiss & Bird (1999). Il faut notamment remarquer que les variations de la température, de la pression et des potentiels chimiques sont liées par la relation de Gibbs-Duhem dont l'une des conséquences est la relation (1.151). L'interprétation de ce résultat est le suivant,

- Le flux diffusif d'entropie est lié à l'apport de chaleur d'origine thermique venant de l'extérieur et de la contribution convective des différents constituants, le flux total convectif étant défini avec la vitesse moyenne.
- Il y a 4 sources d'entropie indépendantes. Elles sont chacune sous la forme d'un produit d'une variable mesurant de déséquilibre par un flux qui lui correspond.
- Pour le transfert de masse, l'effet moteur de la diffusion est regroupé dans un seul terme unique comportant 4 contributions liées à la non-uniformité du potentiel chimique, de la température, de la pression et des forces de volume sur chaque constituant.

2.7.3 Interprétation des sources d'entropie : forces et flux généralisés

Conditions de l'équilibre thermodynamique. Le premier résultat significatif apporté par l'expression des sources d'entropie sont les conditions d'équilibre thermodynamique. De plus, cette expression met en évidence le moteur des mécanismes de transfert évoqués au chapitre précédent. Pour que l'équilibre thermodynamique soit assuré, il faut et il suffit que les sources d'entropie soient nulles. En conséquence,

| | 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 2.4: Définitions des forces et des flux pour la source d'entropie dans le cas d'un mélange à deux constituants.

- La température doit être uniforme, $\nabla T = 0$.
- Une condition suffisante est que la vitesse soit uniforme, $\nabla \mathbf{v} = 0$.
- Le potentiel chimique doit être uniforme, $\nabla \mu_\alpha = 0$.
- La vitesse des réactions chimiques doit être nulle, $r_\alpha = 0$.

De plus ce résultat exhibe les quatre sources de déséquilibre et la nature des flux associés. Les sources sont sous la forme d'un produit de d'une *force généralisée* qui cause le déséquilibre et le *flux* correspondant qui, selon l'expérience, restaure l'équilibre (selon la terminologie de la TPI). On peut alors interpréter le second principe, c'est-à-dire la positivité des sources d'entropie, comme une condition nécessaire assurant le retour à l'équilibre.

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.

Par exemple, à l'équilibre thermodynamique la température est uniforme $\nabla T = 0$. On peut donc considérer que $\nabla T \neq 0$ mesure le déséquilibre thermique c'est le moteur du transfert de chaleur. Le flux de chaleur \mathbf{q} est le flux associé au déséquilibre thermique. Il naît dès que la température n'est pas uniforme.

Si les déséquilibres sont petits, on peut accepter une relation linéaire entre les variables de déséquilibres et les flux. La règle de Curie exprime que les relations linéaires entre tenseurs ne sont possibles qu'entre des tenseurs possédant une différence d'ordre pair. On partage donc la discussion suivante entre,

- la diffusion visqueuse et la réaction chimique
- et la diffusion thermique et massique

Diffusion visqueuse et réaction chimique Le tenseur visqueux exprime la diffusion de quantité de mouvement résultant de l'agitation moléculaire. On notera au passage que Bird *et al.* (2007) préfèrent à la place du tenseur des contraintes appliquées $\mathbb{T} = -p\mathbb{I} + \mathbb{V}$, définir π le flux de quantité de mouvement, $-\pi = -p\delta - \tau$. La contrainte de cisaillement s'écrit alors, pour ces auteurs, de façon cohérente avec les autres flux : $j_y = -\rho D \frac{\partial \omega}{\partial y}$, $\tau_{xy} = -\mu \frac{\partial u}{\partial y}$, $q_y = -k \frac{\partial T}{\partial y}$, le signe moins rappelant que les tous transferts ont lieu contre le gradient. En mécanique on a plutôt l'habitude de la convention, $V_{xy} = \mu \frac{\partial u}{\partial y}$.

Le couplage entre réaction chimique et écoulement n'est pas interdit par la règle de Curie. Cependant, il ne semble pas à ce jour qu'il ait été étudié. On va considérer les deux phénomènes indépendamment.

Pour le tenseur visqueux les résultats sont classiques. On va simplement les citer.

- La relation la plus générale entre \mathbb{V} et $\nabla \mathbf{v}$ implique 81 coefficients de viscosité différents. Si l'on exclue les comportements non linéaires, plastiques, visco-élastiques, ce sont des vraies constantes. On peut pour un fluide homogène et isotrope n'en garder que 2 car,
 - La nullité de \mathbb{V} pour un mouvement solide impose de ne garder que $\nabla \mathbf{v} + {}^t \nabla \mathbf{v}$ et $\nabla \cdot \mathbf{v}$ comme combinaison des composantes.
 - On a l'habitude de noter μ et $\zeta - 2/3\mu$ ces deux constantes, car la théorie cinétique des gaz prédit que $\zeta = 0$ pour un gaz mono-atomique.

$$\begin{aligned} \mathbb{V} &= (\zeta - \frac{2}{3}\mu)(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbb{I} + \mu(\nabla \mathbf{v} + {}^t \nabla \mathbf{v}) \\ V_{ij} &= (\zeta - \frac{2}{3}\mu) \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \end{aligned} \quad (2.86)$$

- La substitution de cette expression dans la source d'entropie correspondante et sa condition de positivité impose ^(e)

$$\mu \geq 0 \text{ et } \zeta \geq 0. \quad (2.87)$$

Pour la réaction chimique, les résultats sont un peu moins connus dans la communauté mécanique. On citera aussi les résultats sans démonstration.

Si une ou plusieurs réactions chimiques ont lieu au sein de l'écoulement (2.42), il n'y a qu'un seul taux de réaction molaire R_α ou une seule vitesse de réaction molaire R^k indépendante par réaction. Les taux de production molaires des produits et réactifs impliqués sont liés par la relation stoechiométrique correspondante (2.43). La source d'entropie chimique peut alors être mise sous la forme,

$$-\sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{T} = -\sum_k \frac{\mathcal{A}_k R^k}{T} \quad (2.88)$$

où \mathcal{A}_k , l'affinité chimique de réaction numéro k . C'est la combinaison linéaire des potentiels chimiques des constituants dans les proportions stoechiométriques a_i^k , voir (2.43),

$$\mathcal{A}_k = \sum a_i^k \mu_i \quad (2.89)$$

^(e)La preuve repose sur l'identité $(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \delta_{ij})(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \delta_{ij}) = 2(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \delta_{ij}) \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$

. Les conditions d'équilibre thermodynamique sont données par l'annulation de la source d'entropie,

$$\mathcal{A}_k = 0. \quad (2.90)$$

La variable de déséquilibre chimique est donc l'affinité et le flux associé est scalaire, R^k , le taux de production molaire.

Pour approfondir ce point, on pourra consulter le site pédagogique et étudier l'exercice sur la détente d'un mélange réactif. On y montre que pour une réaction chimique simple de type,



qui a lieu dans un gaz parfait, l'affinité chimique s'exprime par,

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} + \Delta G^0(T) \quad (2.92)$$

où $\Delta G^0 = \tilde{G}_{03} + \tilde{G}_{04} - \tilde{G}_{01} - \tilde{G}_{02}$ représente la différence d'enthalpie libre entre les produits (à droite au sens de la réaction) et les réactifs (à gauche) et p_i la pression partielle des constituants. C'est aussi la variation d'enthalpie libre à T et p constants consécutive à la réaction totale dans le sens direct. La condition d'équilibre thermodynamique s'écrit $\mathcal{A} = 0$, ce qui donne la relation connue sous le nom de la *loi d'action de masse*,

$$RT \ln \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} + \Delta G^0(T) = 0 \quad (2.93)$$

Cette relation définit la constante d'équilibre de la réaction,

$$\frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} = K_p(T), \quad RT \ln K_p + \Delta G^0(T) = 0 \quad (2.94)$$

la dernière relation étant un autre énoncé de la loi d'action de masse liant la constante d'équilibre à la variation d'enthalpie libre de la réaction. De plus K_p n'est fonction que de la température pour un gaz parfait.

[Zahra & Mathieu \(1989\)](#) étudient les réactions chimiques en dehors des conditions d'équilibre, c'est-à-dire toutes les situations intermédiaires entre la réaction très lente ou très rapide ce que l'on nomme aussi respectivement composition gelée ou à l'équilibre. Les modèles cinétiques simples donnent pour une réaction comme (2.91), une vitesse de réaction qui est le bilan des deux demi-réactions,

$$P = k'_1 y_3 y_4 - k'_2 y_1 y_2 \quad (2.95)$$

où P est le taux de production global ($P = RV$, où V est le volume du réacteur) et k'_1 et k'_2 sont les coefficients cinétiques dans le sens de la réaction et dans le sens inverse. Pour le mélange de gaz parfaits, on peut aussi l'écrire en pression partielle. C'est légitime ici car la réaction ne produit pas de moles n'est pas influencée par la pression totale.

$$P = k_1 p_3 p_4 - k_2 p_1 p_2 \quad (2.96)$$

Les constantes doivent être déterminées par l'expérience. Toutefois, k_1 et k_2 sont contraintes par la condition d'équilibre. En effet, à l'équilibre $P = 0$ et donc $k_2/k_1 = K_p$. On peut donc écrire, en choisissant la réaction dans le sens direct comme échelle,

$$P = k_1 p_3 p_4 \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} \right) = P_E \left(1 - \exp \left(-\frac{\mathcal{A}}{RT} \right) \right) \quad (2.97)$$

où $P_E = k_1 p_3 p_4$ représente le taux de production au voisinage de l'équilibre. Pour un faible écart à l'équilibre, $\mathcal{A}/RT \ll 1$, on a,

$$P = -\frac{P_E \mathcal{A}}{RT} \quad (2.98)$$

Cette expression assure la positivité de la source d'entropie si et seulement si,

$$k_1 > 0, \quad (2.99)$$

et montre qu'au voisinage de l'équilibre le taux de production, P (le flux généralisé) est proportionnel à l'affinité (la force généralisée). De plus cette relation donne l'échelle mesurant l'écart à l'équilibre (RT). La condition de petitesse de l'écart, $\mathcal{A}/RT \ll 1$, est manifestement violée lorsque les réactifs sont purs notamment au démarrage d'une réaction homogène. L'équation (2.97) montre alors que la vitesse de réaction est indépendante de l'affinité ($\mathcal{A}/RT \rightarrow \infty$).

On peut de plus montrer que les lois de modification des équilibres chimique (voir par exemple [Annequin & Boutigny, 1973](#), p. 210-213) résultent entièrement de la positivité de la source d'entropie chimique $-\mathcal{A}P$. Si l'on écarte de l'équilibre un mélange réactif par élévation de température, augmentation de la pression ou addition d'un réactif, l'affinité, initialement nulle prend alors une valeur non nulle. Le sens de la réaction pour le retour à l'équilibre, c'est-à-dire le signe de la production P est déterminé par la condition $\mathcal{A}P < 0$.

Diffusion thermique et massique Il existe une différence de points de vues entre les auteurs. Ils diffèrent par le choix des variables de déséquilibre. [Bird *et al.* \(2007\)](#) et [Zahra & Mathieu \(1989\)](#) choisissent les gradients de $1/T$, μ/T ou \mathbf{d} , 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.

L'une des conséquences de ces différents points de vue est qu'il y a selon [Bird *et al.* \(2007\)](#) 4 moteurs pour le transfert de masse, regroupés dans une seule force motrice unique \mathbf{d} .

- Le gradient de μ/T .
- Le gradient de température.
- Le gradient de pression.
- Les forces de volume différentes.

La linéarité entre forces et flux va donc imposer quatre contributions au transfert de masse,

- la première liée, au gradient de concentration, la loi de Fick,
- la thermodiffusion,
- la diffusion barotrope,
- la diffusion forcée.

Ces trois derniers types de transferts sont notamment mis en oeuvre pour la séparation isotopique par diffusion gazeuse, l'ultra-centrifugation et l'électrophorèse.

En revanche, [Landau & Lifchitz \(1971\)](#) considèrent comme variable de déséquilibre $\nabla \mu$ et ∇T . Les flux associés \mathbf{q} et \mathbf{j} leurs sont liés linéairement. En exprimant la dépendance du potentiel chimique vis-à-vis de la composition, de la température et de la pression, ces auteurs retrouvent les quatre modes de diffusion cité plus haut. Il faut donc retenir que le résultat final

possède la même signification physique.

Bien que la théorie de [Bird *et al.* \(2007\)](#) soit plus moderne et probablement plus générale, notamment pour décrire la diffusion dans les alliages, on va exposer celle des premiers auteurs en raison de la simplicité de l'algèbre qu'elle nécessite.

Diffusion thermique et massique pour un écoulement à deux constituants. Nous allons suivre les développements de [Landau & Lifchitz \(1971, §59\)](#) en nous limitant à deux constituants. On pose alors,

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 = -\mathbf{j}_2, \quad r = r_1 = -r_2, \quad \mu = \frac{\mu_1}{M_1} - \frac{\mu_2}{M_2}, \quad \mathbf{g} = \mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2 \quad (2.100)$$

L'énergie interne massique u et l'enthalpie libre massique, $g = u + pv - Ts$, satisfont les relations différentielles suivantes avec ces nouvelles notations,

$$du = Tds - pdv + \mu d\omega \quad (2.101)$$

$$dg = -sdT + vdp + \mu d\omega. \quad (2.102)$$

Les sources d'entropie (2.81) deviennent alors,

$$\sigma = -(\mathbf{q} - \mu\mathbf{j}) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{\mathbb{V} : \nabla \mathbf{v}}{T} - \frac{\mathbf{j}}{T} \cdot (\nabla \mu - \mathbf{g}) - \frac{r\mu}{T} \quad (2.103)$$

On élimine les sources liées à la réaction chimique et aux gradient de vitesse qui viennent d'être étudiées. Si les forces de volume 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 alors,

$$\sigma = -(\mathbf{q} - \mu\mathbf{j}) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \mu'}{T} \quad (2.104)$$

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,

$$\mathbf{j} = -\alpha T \frac{\nabla \mu'}{T} - \beta T^2 \frac{\nabla T}{T^2} \quad (2.105)$$

$$\mathbf{q} - \mathbf{j}\mu = -\delta T \frac{\nabla \mu'}{T} - \gamma T^2 \frac{\nabla T}{T^2} \quad (2.106)$$

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

$$\beta T^2 = \delta T \quad (2.107)$$

il n'y a donc que trois coefficients indépendants. En reportant cette équation dans la relation flux-force, on obtient,

$$\mathbf{j} = -\alpha \nabla \mu' - \beta \nabla T \quad (2.108)$$

$$\mathbf{q} - \mathbf{j}\mu = -\beta T \nabla \mu' - \gamma \nabla T \quad (2.109)$$

Cette relation ne dépend plus que des 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.^(f) On obtient alors,

$$\mathbf{j} = -\alpha \nabla \mu' - \beta \nabla T, \quad \nabla \mu' = -\frac{\mathbf{j} + \beta \nabla T}{\alpha} \quad (2.110)$$

$$\mathbf{q} = \left(\mu + \frac{\beta T}{\alpha} \right) \mathbf{j} - \kappa \nabla T, \quad \kappa = \gamma - \frac{\beta^2 T}{\alpha} \quad (2.111)$$

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.

$$\begin{aligned} \sigma &= -\mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \mu'}{T} - \frac{\mathbf{q} - \mu \mathbf{j}}{T^2} \cdot \nabla T \\ &= \mathbf{j} \cdot \left(\frac{\mathbf{j} + \beta \nabla T}{\alpha T} \right) - \left(\frac{\beta T}{\alpha} \mathbf{j} - \kappa \nabla T \right) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} \\ &= \kappa \frac{\nabla T^2}{T^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{\alpha T} \end{aligned} \quad (2.112)$$

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,

$$\kappa \geq 0, \quad \alpha \geq 0 \quad (2.113)$$

Le second principe impose donc à la conductivité thermique d'être positive : le flux de chaleur doit être opposé au gradient de température et la chaleur s'écoule nécessairement du chaud vers le froid. Le potentiel chimique est fonction de p , T et de la composition, voir (2.102). On peut maintenant analyser la dépendance du flux de diffusion par rapport à ces variables. On a $\nabla \mu' = \nabla \mu - \mathbf{g}$.

$$\nabla \mu' = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T} \nabla \omega + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} \nabla T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{\omega,T} \nabla p - \mathbf{g} \quad (2.114)$$

En reportant dans l'expression du flux de matière (2.110), on obtient,

$$\mathbf{j} = -\alpha \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T} \nabla \omega + \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} + \frac{\beta}{\alpha} \right) \nabla T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{\omega,T} \nabla p - \mathbf{g} \right] \quad (2.115)$$

En posant,

$$\alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T} = \rho D \quad (2.116)$$

$$\alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} + \beta = \rho D \frac{k_T}{T} \quad (2.117)$$

$$\alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{\omega,T} = \rho D \frac{k_P}{p} \quad (2.118)$$

on peut réécrire (2.115),

$$\mathbf{j} = -\rho D \left[\nabla \omega + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_P}{p} \nabla p - \mathbf{g} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T}^{-1} \right] \quad (2.119)$$

^(f)Landau réduit toujours les calculs à leur plus simple expression, c'est un don rare...

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 la section 1.11 et l'équation (1.118)), on en déduit que D est un coefficient phénoménologique toujours positif (2.113) qui doit être soit mesuré ou prédit en dehors de la thermodynamique, par la cinétique des gaz, par exemple, comme c'est le cas également pour la viscosité et la conductivité. Le premier terme de (2.119) 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 (2.116) et (2.118), 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 ce dernier 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 (2.118) et (2.116), on obtient,

$$\frac{k_p}{p} = \frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{\omega,T}}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T}} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial\omega}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T}} \quad (2.120)$$

En raison de la définition de l'enthalpie libre (2.102), on a aussi,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{T,\omega} = \frac{\partial^2 g}{\partial\omega\partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial\omega}\right)_{p,T} \quad (2.121)$$

ce qui prouve la seconde égalité de (2.120).

Le flux de chaleur peut à son tour être exprimé en fonction des variables thermodynamiques. En calculant β par (2.117), on évalue la quantité,

$$\mu + \frac{\beta T}{\alpha} = \mu - T \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,c} + k_T \frac{\rho D}{\alpha} \quad (2.122)$$

Puis en utilisant (2.111), on obtient,

$$\mathbf{q} = -\kappa\nabla T + \mathbf{j} \left[\mu + k_T \left(\frac{\partial\mu}{\partial\omega}\right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\omega} \right] \quad (2.123)$$

Les deux premiers termes peuvent encore être regroupés en remarquant par le même procédé que pour (2.121),

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,\omega} = \frac{\partial^2 g}{\partial\omega\partial T} = - \left(\frac{\partial s}{\partial\omega}\right)_{p,T} \quad (2.124)$$

On a donc,

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} = \mu + T \left(\frac{\partial s}{\partial \omega} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial g}{\partial \omega} \right)_{p,T} + T \left(\frac{\partial s}{\partial \omega} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial (g + Ts)}{\partial \omega} \right)_{p,T} \quad (2.125)$$

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

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} = \left(\frac{\partial h}{\partial \omega} \right)_{p,T} \quad (2.126)$$

Par définition des grandeurs molaires partielles, on a,

$$H(p, T, n_1, n_2) = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 \quad (2.127)$$

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

$$h(p, T, \omega_1, \omega_2) = \frac{\omega_1}{M_1} \bar{H}_1 + \frac{\omega_2}{M_2} \bar{H}_2 = \frac{\omega}{M_1} \bar{H}_1 + \frac{1 - \omega}{M_2} \bar{H}_2 \quad (2.128)$$

dont on déduit,

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,\omega} = \frac{\bar{H}_1}{M_1} - \frac{\bar{H}_2}{M_2} \quad (2.129)$$

Le flux de chaleur (2.123) peut en conséquence s'écrire,

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \mathbf{j} \left[\frac{\bar{H}_1}{M_1} - \frac{\bar{H}_2}{M_2} + k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega} \right)_{p,T} \right] \quad (2.130)$$

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 et ne s'exprime que si les deux espèces sont différentes.

On remarque aussi une dernière contribution au flux de chaleur provenant de l'effet croisé symétrique de l'effet Soret (2.107). 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 par le second principe.

L'équation (2.130) complète et justifie les équations (26-63) de [Welty et al. \(1976\)](#) et (3-61) de [Kuo \(2005\)](#). C'est l'analogue de l'équation (24-2.6) de [Bird et al. \(2007\)](#).

2.8 Quelques remarques sur les résultats généraux

Dans le cas d'un écoulement à deux constituants, on a montré que la loi de Navier, la loi de Fick et la loi de Fourier sont des cas particuliers de relation linéaire entre flux et déséquilibres thermodynamiques. De plus des effets supplémentaires comme l'effet Dufour et l'effet Soret sont également décrits par la TPI. On peut considérer les premières comme une approximation des secondes, et que la TPI place l'ensemble des observations dans un cadre cohérent.

Lorsque le fluide contient plus de deux constituants, [Bird et al. \(2007, p. 767-770\)](#) montrent qu'au lieu de quatre coefficients phénoménologiques : la conductivité thermique κ , la diffusion binaire D , et les deux viscosités μ et ζ , il y a $(N - 1)$ coefficients de diffusion thermique ($\sum_{\alpha} D_{\alpha}^T = 0$) et $N(N - 1)/2$ coefficients de diffusion binaire indépendants (les coefficients sont

symétriques et $\sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \mathbb{D}_{\alpha\beta} = 0$). Les flux s'expriment alors par les relations suivantes qui sont respectivement les relations de Fick et Fourier généralisées,

$$\mathbf{j}_{\alpha} = \rho_{\alpha} \sum_{\beta} \mathbb{D}_{\alpha\beta} \mathbf{d}_{\beta} + D_{\alpha}^T \frac{\nabla T}{T} \quad (2.131)$$

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \sum_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}}{M_{\alpha}} + \mathbf{q}_D \quad (2.132)$$

Les différences essentielles entre un mélange binaire et un mélange quelconque sont illustrées par la relation (2.131) qui généralise la loi de Fick (2.32). On notera que l'effet moteur, principalement lié au gradient de concentration contenu dans d_{α} , n'est plus nécessairement aligné avec le flux de matière correspondant \mathbf{j}_{α} . On peut donc observer les situations suivantes.

- Une espèce peut diffuser dans le sens du gradient de sa concentration : c'est la diffusion inverse.
- Une espèce peut diffuser, alors que sa concentration est uniforme : c'est la diffusion osmotique
- La diffusion d'une espèce peut être bloquée alors que le gradient de sa concentration est non nul : c'est le phénomène de barrière de diffusion.

On retiendra, pour le flux de chaleur, qu'en plus du terme habituel de la loi de Fourier, on observe une contribution liée à la diffusion des espèces. Le dernier terme représente l'effet Dufour et son expression n'a pas été détaillée ici : il est souvent négligeable devant des deux autres termes.

Lorsque l'on inverse la relation flux-force (2.131), on obtient l'équation de Maxwell-Stefan généralisée. En effet dans le cas des gaz, la théorie cinétique des gaz, produit une relation analogue dit de Maxwell-Stefan,

$$\nabla x_{\alpha} = \sum_{\beta} \frac{x_{\alpha} x_{\beta}}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} \left(\frac{\mathbf{j}_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} - \frac{\mathbf{j}_{\beta}}{\rho_{\beta}} \right) \quad (2.133)$$

où $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ sont les coefficients de diffusion binaires des espèces prises deux à deux. La TPI permet donc d'étendre la validité de cette relation à toutes les conditions. Toutefois, rappelons qu'elle ne donne aucune information notamment sur la valeur des coefficients de diffusion et surtout sur leur dépendance vis-à-vis de la température de la pression et de la composition. L'expérience montre que pour un gaz, les coefficients de diffusion $\propto T^{1,5 \div 1,8} / p$ et sont pratiquement indépendant de la composition. Pour les liquides, on observe en général une grande influence de la composition.

2.9 Synthèse des résultats importants

On a montré comment les équations locales expriment de façon équivalente les principes fondamentaux appliqués à un volume fixe infinitésimal ou un volume matériel infinitésimal.

La thermodynamique des processus irréversibles propose une fermeture des équations locales et permet de distinguer nettement les propriétés de transport des propriétés qui découlent du modèle thermodynamique. Cette théorie généralise des résultats plus anciens connus pour les gaz et les place dans un cadre cohérent.

De nombreux modèles plus ou moins empiriques permettent de déterminer les propriétés de transport des corps purs ou des mélanges et leur dépendance vis-à-vis de la pression et de la

température. [Bird *et al.* \(2007\)](#) en font un exposé quasi exhaustif et très bien documenté qui est distribué sur plusieurs chapitres de leur livre. On notera aussi l'exposé plus compact de [Lienhard IV & Lienhard V \(2008\)](#) et de [Perry & Green \(1999\)](#). Ces dernières références sont, à notre avis, incontournables pour un approfondissement du sujet que l'on n'a fait que survoler ici.

Nomenclature

Lettres latines

- \dot{m}_k densité de flux de masse à l'interface, voir équation (4.14)
- A_i interfaces contenues dans le volume d'intégration V , voir équation (4.138)
- $A_k(z, t)$ section d'une conduite par le plan de cote z , occupée par la phase k , voir équation (4.107)
- C périmètre de la section S
- c concentration (mol/m³), voir équation (1.4), page 7
- $C(z, t)$ intersection de l'interface par le plan de cote z , voir équation (4.107)
- $C_k(z, t)$ intersection d'une conduite mouillée par la phase k par le plan de cote z , voir équation (4.107)
- G^0 enthalpie libre de formation, $G^0 = H^0 - T_0 S^0$
- h coefficient de transfert de chaleur (W/m²/K), voir équation (3.6), page 68
- h enthalpie massique, $h = \widehat{H}$, J/kg, voir équation (1.38), page 14
- H^0 enthalpie de formation
- H_{LV} enthalpie de changement de phase, voir équation (1.127)
- i enthalpie massique, voir équation (4.35)
- k conductivité thermique, voir équation (4.34)
- l abscisse curviligne le long d'une courbe
- m masse (kg)
- n quantité de matière (mol)
- p pression, voir équation (4.19)
- p_0 pression de référence, voir équation (1.62)
- p_α pression, pression partielle (Pa), voir équation (1.18), page 9
- q''' puissance volumique des sources de chaleur autres que celles d'origine thermodynamique, W/m³
- R constante des gaz parfaits, voir équation (1.17), page 9
- R taux de production volumique molaire, mol/m³/s, voir équation (2.44), page 45
- r taux de production volumique massique, kg/m³/s, voir équation (2.40), page 44

| | |
|----------|---|
| S | entropie d'un système, J/K, voir équation (1.25), page 11 |
| S | section de conduite |
| s | entropie par unité de masse |
| S^0 | entropie de formation |
| $S_m(t)$ | surface limitant un volume matériel. En tout point la vitesse d'un point attaché est égale à la vitesse du fluide |
| T | température (K), éventuellement en °C si précisé |
| T | temps d'intégration d'une fonction dépendant du temps |
| T_0 | température de référence, voir équation (1.62) |
| T_k | $[T_k]$, ensemble des intervalles de temps où la phase k est présente au point considéré |
| U | énergie interne d'un système, J, page 11 |
| u | énergie interne par unité de masse, $u = \widehat{U}$, J/kg/K |
| v | volume massique, \widetilde{V} , inverse de la masse volumique, m ³ /kg, voir équation (1.21), page 10 |
| $V_m(t)$ | volume matériel |
| w_k | composante axiale de la vitesse ($w_k = \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{e}_z$) |
| x | fraction molaire, pour un liquide et un solide, sans dimension, voir équation (1.8), page 8 |
| y | fraction molaire, pour un gaz, sans dimension, voir équation (1.8), page 8 |

Vecteurs

| | |
|---------------------|--|
| \mathbf{a} | vecteur quelconque |
| \mathbf{a}_α | vecteurs de la base locale sur une surface, voir équation (D.21) |
| \mathbf{e}_z | vecteur unitaire orientant l'axe d'une conduite droite |
| \mathbf{g} | force de volume |
| \mathbf{N} | vecteur normal unitaire au contour $C(t)$ de la surface $A(t)$ contenu dans le plan tangent de $A(t)$ et dirigée vers l'extérieur de $C(t)$, voir équation (D.13) |
| \mathbf{n} | vecteur unitaire normal à la surface d'un domaine et orienté vers son extérieur |
| \mathbf{n}_Σ | normale unitaire extérieure à la surface latérale de la conduite, Σ |
| \mathbf{n}_C | normale à la courbe plane $C(z, t)$ qui est le périmètre de la section $S(z, t)$ |
| \mathbf{n}_k | vecteur normal unitaire extérieur à la phase k , voir équation (4.107) |
| \mathbf{n}_{kC} | vecteur normal à la courbe plane C ou C_k , située dans le plan de cote z et dirigée vers l'extérieur de la phase k , voir équation (4.107) |
| \mathbf{q} | flux de chaleur, W/m ² |
| \mathbf{r} | position |
| \mathbf{v}_Σ | vitesse d'un point attaché à la surface latérale Σ |

| | |
|---------------------------------|--|
| \mathbf{v}_S | vitesse d'un point attaché à la surface S , voir équation (2.1) |
| \mathbf{J} | densité de flux diffusion, flux de diffusion molaire |
| \mathbf{j} | densité de flux diffusion, flux de diffusion massique |
| \mathbf{N} | densité de flux molaire |
| $\mathbf{V}_{D\alpha}$ | vitesse de diffusion molaire de l'espèce α |
| $\mathbf{v}_{D\alpha}$ | vitesse de diffusion massique de l'espèce α |
| \mathbf{V} | vitesse moyenne molaire |
| \mathbf{v} | densité de flux de masse |
| \mathbf{v} | vitesse moyenne barycentrique |
| $\mathbf{v}_S \cdot \mathbf{n}$ | vitesse géométrique de déplacement de la surface S , voir équation (2.7) |

Lettres cursives

| | |
|---------------|---|
| \mathcal{A} | affinité chimique d'une réaction, voir équation (2.89), page 58 |
| \mathcal{M} | masse molaire, voir équation (1.2), page 7 |
| \mathcal{N} | Nombre d'Avogadro, voir équation (1.1), page 7 |

Lettres grecques

| | |
|------------------|---|
| α | diffusivité thermique (m^2/s), voir équation (3.4) |
| Δ_i | source d'entropie interfaciale, voir équation (4.10) |
| Δ_k | source d'entropie volumique, voir équation (4.10) |
| δ_{ij} | symbole de Kronecker, voir équation (B.15) |
| ϵ_{ijk} | symbole de permutation, voir équation (A.31) |
| γ | aire interfaciale spécifique locale, voir équation (4.140) |
| μ | viscosité dynamique, voir équation (2.85) |
| μ | viscosité dynamique, voir équation (4.20) |
| μ | potentiel chimique, voir équation (1.79) |
| ω | fraction massique, sans dimension, voir équation (1.7), page 8 |
| ρ | masse volumique (kg/m^3), voir équation (1.3), page 7 |
| Σ | surface latérale d'une conduite |
| σ | sources volumiques d'entropie liées aux sources de chaleur q''' |
| σ | tension superficielle, voir équation (4.62) |
| ζ | viscosité de volume, voir équation (2.85) |
| ζ | viscosité de volume, voir équation (4.20) |

Indices, exposants, décorations

| | |
|-----------------------|--|
| α | relatif à un constituant d'un mélange à N constituants |
| $\hat{}$ | variable massique |
| $\tilde{}$ | variable molaire |
| <i>sat</i> | conditions relatives aux états saturés |
| A | relatif à un constituant d'un mélange à 2 constituants |
| B | relatif à un constituant d'un mélange à 2 constituants |
| k | relatif à la phase $k = 1, 2, k = L, G$ ou encore $k = L, V$ |

Nombres sans dimension

| | |
|----|--|
| Bi | Nombre de Biot,, voir équation (3.33), page 73 |
|----|--|

Opérateurs

| | |
|------------------------|---|
| $\nabla_S \cdot$ | divergence de surface, voir équation (D.13) |
| ∇_S | gradient de surface, voir équation (D.13) |
| : | produit doublement contracté |
| \cdot | produit scalaire, produit contracté d'un tenseur par un vecteur |
| $\langle \rangle_{kn}$ | moyenne spatiale phasique relative à la phase k , sur un domaine de dimension n , voir équation (4.105) |
| $\langle \rangle_{ni}$ | moyenne spatiale de dimension n sur les interfaces, voir équation (4.144) |
| \bar{f}^X | moyenne temporelle de phase de f sur l'intervalle de temps $[T]$, voir équation (4.121) |
| $\langle \rangle_n$ | moyenne spatiale sur un domaine de dimension n , voir équation (4.104) |
| \bar{f} | moyenne temporelle de f sur l'intervalle de temps $[T]$, voir équation (4.120) |
| \bar{f}^i | moyenne temporelle de f sur les interfaces, voir équation (4.145) |

Tenseurs

| | |
|----------------|---|
| \mathbb{I} | tenseur unité dont les composantes sont $I_{ij} = \delta_{ij}$ |
| \mathbb{T} | tenseur des contraintes |
| \mathbb{T}_k | tenseur des contraintes dans un fluide, voir équation (4.19) |
| \mathbb{V}_k | partie visqueuse du tenseur des contraintes, voir équation (4.19) |
| \mathbb{I} | tenseur unité, $\mathbb{I}_{ij} = \delta_{ij}$ |
| \mathbb{M} | tenseur quelconque |
| \mathbb{V} | tenseur des contraintes visqueuses |

Références

- Abramovitz, M., & Stegun, I. A. 1965. *Handbook of mathematical functions*. Dover.
- AFNOR. 1979. *Grandeurs et unités. Le système international d'unités, les symboles de grandeurs et d'unités*. Association française de normalisation.
- Annequin, R., & Boutigny, J. 1973. *Cours de sciences physiques : thermodynamique*. Vuibert.
- Aris, R. 1962. *Vectors, tensors, and the basic equations of fluid mechanics*. Prentice-Hall.
- Batchelor, G. K. 1967. *An introduction to fluid mechanics*. Cambridge University Press.
- Bergles, A.E, Collier, J. G., Delhaye, J. M., Hewitt, G. F., & Mayinger, F. 1981. *Two-phase flow and heat transfer in the power and process industries*. Hemisphere.
- Bilicki, Z., Dafermos, C., Kestin, J., Majda, J., & Zeng, D. L. 1987. Trajectories and singular points in steady-state models of two-phase flows. *Int. J. Multiphase Flow*, **13**, 511–533.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. 1960. *Transport phenomena*. Wiley.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. 2007. *Transport phenomena*. Revised second edn. John Wiley & Sons.
- Camelo-Cavalcanti, E. S. 1993. *Caracterização de Escamento Bifásico Ar-água, Disperso e Crítico, em Bocal Convergente-Divergente*. Ph.D. thesis, Université Fédérale de Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Brésil.
- Candel, S. 1990. *Mécanique des fluides*. Dunod.
- Carslaw, J. R., & Jaeger, J. C. 1959. *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press.
- Claudiel, B. 1996. Propriétés thermodynamiques des fluides. *Techniques de l'ingénieur*, **B(8020)**, 1–25. Nov 1996.
- Corriou, J.-P. 1984. Thermodynamique chimique-définitions et relations fondamentales. *Techniques de l'ingénieur*, **J(1025)**, 1–29. Dec 1984.
- Corriou, J.-P. 1985a. Thermodynamique chimique-diagrammes thermodynamiques. *Techniques de l'ingénieur*, **J(1026)**, 1–30. Mar 1985.
- Corriou, J.-P. 1985b. Thermodynamique chimique-équilibres thermodynamiques. *Techniques de l'ingénieur*, **J(1028)**, 1–31. Jun 1985.
- Coutris, N. 1993. Balance equations for fluid lines, sheets, filaments and membranes. *Int. J. Multiphase Flow*, **19(4)**, 611–637.
- 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.
- de Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., & Quéré, D. 2002. *Gouttes, bulles perles et ondes*. Belin.

- Delhaye, J. M. 1974. Jump conditions and entropy sources in two-phase systems, local instant formulation. *Int. J. Multiphase Flow*, **1**, 359–409.
- Delhaye, J. M. 1990. Transferts de chaleur : ébullition ou condensation des corps purs. *Techniques de l'ingénieur*.
- Delhaye, J.-M. 2008. *Thermohydraulique des réacteurs nucléaires*. Collection génie atomique. EDP Sciences.
- Delhaye, J. M., & Achard, J. L. 1976. On the averaging operators introduced in two-phase flow modelling. *Proc. of the OCDE-NEA specialists' meeting on transient two-phase flow*. Toronto, Canada, Aug. 3-4.
- Delhaye, J. M., Giot, M., & Riethmuller, M. L. 1981. *Thermohydraulics of two-phase systems for industrial design and nuclear engineering*. Hemisphere and McGraw Hill.
- Donedu, A. 1981. *Géométrie différentielle et intégrales multiples*. Vuibert.
- Dreyfus, B., & Lacaze, A. 1971. *Cours de thermodynamique*. Dunod.
- Gradshteyn, I. S., & Ryzhik, I. M. 1965. *Table of integrals, series and products*. 4th edn. Academic Press.
- Gyarmathy, G. 1982. *Multiphase Science and Technology*. Vol. 1. McGraw-Hill Book Company. G.F. Hewitt, J.M. Delhaye and N. Zuber, Eds. Chap. 2, The spherical droplet in gaseous carrier streams: review and synthesis.
- Haar, L., Gallagher, J. S., & Kell, G. S. 1984. *NBS/NRC Steam tables: Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid state of water in SI units*. Hemisphere and McGraw-Hill.
- Hartland, S., & Hartley, R. W. 1976. *Axisymmetric fluid-liquid interfaces*. Elsevier.
- Hetsroni, G. 1982. *Handbook of multiphase systems*. McGraw Hill.
- Huerre, P. 2006. *Mécanique des fluides*. Vol. 1. Ecole Polytechnique (Mec 432).
- Irvine, T. F., & Liley, P. E. 1984. *Steam and gas tables with computer equations*. Academic Press.
- Ishii, M. 1975. *Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow*. Eyrolles.
- Jamet, D. 2003. *Thermodynamique et transitions de phase*. Tech. rept. SMTH/LDTA/2003-043.
- Jérémie, S. 1998. *Refroidissement par injection d'eau d'un gaz chaud circulant dans une ligne de détente*. Ph.D. thesis, Ecole Centrale Paris, Chatenay-Malabry, France. (Confidentiel).
- Kestin, J., & Zaremba, S. K. 1953. One-dimensional high-speed flows. *Aircraft Engineering*, June, 1–5.
- Kuo, K. K. 2005. *Principles of combustion*. Second edn. John Wiley & Sons.
- Lagier, G. L. 1999. *Application de la méthode des éléments de frontières à la résolution du problème inverse de conduction de la chaleur multidimensionnel, stationnaire et instationnaire. Régularisation par troncature de spectre*. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble. Spécialité énergétique.
- Landau, L., & Lifchitz, E. 1967. *Physique statistique*. MIR.
- Landau, L., & Lifchitz, E. 1971. *Mécanique des fluides*. MIR.

- Lemaire, C. 1999. *Caractérisation et modélisation du blocage de débit en écoulement dispersé à deux constituants en géométrie tridimensionnelle*. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France.
- Lemonnier, H. 2001. *Croissance et effondrement d'une bulle de vapeur selon le modèle de Plesset et Zwick (1954)*. Tech. rept. SMTH/LDTA/2001-025. CEA/Grenoble, Grenoble, France.
- Lemonnier, H. 2002. *Two-fluid-1D-averaged model equations for a pipe undergoing arbitrary motions*. Tech. rept. SMTH/LDTA/2002-043. CEA/Grenoble, Grenoble, France.
- Lemonnier, H., & Bilicki, Z. 1994. *Multiphase Science and Technology*. Vol. 8. Begell House. G.F. Hewitt, J.M. Delhay and N. Zuber, Eds. Chap. 6, Steady two-phase choked flow in channels of variable cross sectional area.
- Lemonnier, H., & Orski, M. 1995. *Description expérimentale des écoulements dispersés à fort titre dans des tuyères convergentes divergentes*. Tech. rept. STI/LEF 95-124. CEA/Grenoble, Grenoble, France.
- Lemonnier, H., & Selmer-Olsen, S. 1992. Experimental investigation and physical modelling of two-phase two-component flow in a converging-diverging nozzle. *International Journal of Multiphase Flow*, **18**(1), 1–20.
- Liukov, A. V. 1968. *Analytical diffusion theory*. Academic Press.
- Lienhard IV, J., & Lienhard V, J. 2008. *A heat transfer textbook*. Third edn. Phlogiston Press.
- Van Dyke, M. 1975. *Perturbation methods in fluid mechanics*. Parabolic Press.
- Morse, P. M., & Feshbach, H. 1953. *Methods of theoretical physics*. McGraw-Hill.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (eds). 1984. *Perry's chemical engineers' handbook*. 6th edn. McGraw-Hill.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (eds). 1999. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill. Electronic version.
- Polezhaev, V.I., & Ermakov, M.K. 1992. Thermosolutal Marangoni convection short-time regimes: proposal for drop tower experiments and real time computer simulation. *Microgravity sci. technol.*, **5**(3), 172–175.
- Press, W. H., Teukolski, S. A., Vetterling, W. T., & Flannery, B. P. 1992. *Numerical recipes in fortran, the art of scientific computing*. Second edn. Cambridge University Press.
- Ryhming, I. L. 1985. *Dynamique des fluides*. Presses polytechniques romanes.
- Schmidt, E. 1982. *Properties of water and steam in SI-Units*. third, enlarged edn. Springer-Verlag.
- Selmer-Olsen, S. 1991. *Etude théorique et expérimentale des écoulements diphasiques en tuyère convergente-divergente*. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France.
- Shapiro, A. H. 1953. *The dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow*. Ronald Press.
- Smith, J. M., Van Ness, H. V., & Abbott, M. M. 2001. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 6 edn. McGraw Hill.
- Taine, J., Petit, J.-P., & Iacona, E. 2008. *Transferts thermiques*. Sciences sup. Dunod.

- Welty, J. R., Wicks, C. E., & Wilson, R. E. 1976. *Fundamental of momentum, heat and mass transfer*. John Wiley & Sons.
- Welty, J. R., Wicks, C. E., Wilson, R. E., & Rorrer, G. L. 2001. *Fundamental of momentum, heat and mass transfer*. Fourth edn. John Wiley & Sons.
- White, F. M. 1991. *Viscous fluid flow*. McGraw-Hill.
- Whitham, G. B. 1974. *Linear and nonlinear waves*. Wiley.
- Zahra, A.-M., & Mathieu, J.-C. 1989. Thermodynamique des processus irréversibles. *Techniques de l'ingénieur*, **A**(228), 1–25.
- Zucrow, M. J., & Hoffman, J. D. 1976. *Gas dynamics*. Wiley.
- Zwick, S. A., & Plesset, M. S. 1954. On the dynamics of small vapor bubbles in liquid. *J. Math. Phys*, **33**, 308–330.

INDEX

Index

A

action de masse, loi d' 59
Avogadro (nombre d') 7

C

concentration 7

D

dérivée convective 50, 128
diffusion
 flux 43, 44
 loi de Fick 43, 44
diffusivité thermique 68
Dufour, effet 64

E

équation
 primaire monophasique 50
équilibre
 local 46
 thermodynamique 56

F

fraction massique 8
fraction molaire 8

G

Gauss
 forme limite du théorème
 conduite circulaire 131
 temporelle 136
 théorème de 40, 126
gaz parfait 9
Gibbs-Duhem 22, 33

H

Henry (loi de) 31

L

Leibniz
 forme limite de la règle
 conduite circulaire 133
 temporelle 135
 règle de 40, 127

M

masse molaire 7

masse volumique 7

P

pression partielle 9

Q

quantité de matière 7

R

Raoult (loi de) 30
Reynolds
 théorème de 40
 théorème de transport 128

S

Soret, effet 63

T

tenseur visqueux 51

V

vitesse de déplacement 37
vitesse géométrique 37
volume massique 50