



HAL
open science

Dynamique des mélanges fluides continus Part 1 : Applications d'une nouvelle formulation du deuxième principe de la thermodynamique

C. Fonteix, M. Feidt, M. Camargo

► To cite this version:

C. Fonteix, M. Feidt, M. Camargo. Dynamique des mélanges fluides continus Part 1: Applications d'une nouvelle formulation du deuxième principe de la thermodynamique. 2020. ⟨hal-02877748⟩

HAL Id: hal-02877748

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-02877748v1>

Preprint submitted on 1 Jul 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC 4.0 - Attribution - Non-commercial use - International License

Dynamique des mélanges fluides continus

Part 1 : Applications d'une nouvelle formulation du deuxième principe de la thermodynamique

C. FONTEIX, M. FEIDT, M. CAMARGO

Lorraine University, France

Résumé

Notre objectif est de démontrer certaines lois de la physique et de la physico-chimie, dans le cas de mélanges fluides par une approche continue. Pour cela, nous serons amenés à reformuler les deux principes de la thermodynamique, et surtout le second. Selon ce principe, la production volumique d'entropie doit se présenter sous la forme d'une somme de produits de scalaires, de produits scalaires de vecteurs et de produits scalaires de matrices [1]. Comme chacun de ces produits scalaires doit être maximum, dans le cas de vecteurs ceux-ci doivent être colinéaires. C'est ainsi que nous démontrons un certain nombre de lois, en particulier de l'électromagnétisme. Pour atteindre cet objectif nous sommes amenés à ajouter à la production volumique d'entropie des termes se compensant, ou nuls, mais qui font apparaître certains couplages. Nous utiliserons aussi le concept d'invariance thermodynamique, particulièrement développé par Peter MAZUR [2], que nous expliquerons en section 11.

Our objective is to demonstrate certain laws of physics and physico-chemistry, in the case of fluid mixtures by a continuous approach. For this, we will be led to reformulate the two principles of thermodynamics, and especially the second one. According to this principle, the volume production of entropy must be a sum of scalar products, scalar products of vectors and scalar products of matrices [1]. Since each of these scalar products must be maximum, in the case of vectors they must be collinear. This is how we demonstrate a number of laws, in particular of electromagnetism. To reach this goal, we have to add to the volume production of entropy terms that compensate each other, or even zero, but which show some coupling. We will also use the concept of thermodynamic invariance, particularly developed by Peter MAZUR [2], which we will explain in section 11.

1 Introduction et contexte de l'étude

Le présent papier est le premier d'un ensemble de trois : Part 1, Part 2 et Part 3. L'objectif final, celui de la Part 3, est de démontrer les lois de STEPHAN-MAXWELL et de ONSAGER sans linéarisation locale, ni usage de techniques spéciales (voir section 13 : Conclusions et Perspectives). Pour cela, nous devons discuter des forces d'interactions entre molécules dans le cas général de collisions quelconques : ce sera l'objet de la Part 2. L'objectif de la part 1 est de démontrer, à l'aide des deux premiers principes de la thermodynamique, des lois de la physique nécessaires à l'obtention de celles de la Part 3. Cette Part 1 est consacrée à la dynamique des fluides, dans le cadre le plus général possible. En premier lieu, nous

utiliserons le principe fondamental de la dynamique pour écrire le bilan de quantité de mouvement pour l'ensemble du mélange fluide, qui conduit au bilan d'énergie cinétique. En lui ajoutant les bilans d'énergie électromagnétique et potentielle de gravitation, nous obtenons le bilan d'énergie électro-magnéto-mécanique, que nous qualifierons d'externe. Le premier principe de la thermodynamique permet d'écrire le bilan d'énergie totale, somme de l'énergie interne et de l'énergie externe. Ainsi, en retranchant le bilan d'énergie externe au bilan d'énergie totale, nous obtenons le bilan d'énergie interne. Par l'intermédiaire de la différentielle totale de l'enthalpie libre de GIBBS, nous pouvons lier les bilans d'énergie interne et d'entropie. C'est ainsi que nous obtenons le bilan d'entropie, et donc la production volumique d'entropie, afin d'appliquer le deuxième principe de la thermodynamique (procédure décrite en Figure 1).

Usuellement, nous utilisons un repère à 3 dimensions pour représenter l'espace, le temps étant une variable très particulière traitée différemment. En effet, s'il est possible de revenir en arrière dans l'espace, ce n'est pas possible dans le temps. Dans la totalité du présent texte nous n'envisagerons que des repères orthonormés, dans l'espace, mais aussi le temps. Jean SALENCON [3] estime que « *Le référentiel est pour ainsi dire l'espace euclidien entraîné par l'observateur.* » Le lecteur pourra trouver dans le livre de Jean GARRIGUES [4] une définition mathématique précise de la notion d'observateur. Conformément à ce qui vient d'être énoncé, nous considérerons qu'un repère est toujours lié à un observateur, situé à l'origine de ce repère. Ainsi, dans la suite de cet ouvrage, nous omettrons de parler d'**observateur** étant entendu que cette notion est implicitement sous entendue quand nous nous placerons dans un repère donné. Les forces existantes peuvent être de deux types. Tout d'abord, il y a les forces que l'on peut qualifier de « naturelles », comme la force de gravitation Newtonienne, ou les forces électromagnétiques. Ensuite, il peut exister des forces dues au repère choisi, que l'on appelle forces d'entraînement et forces d'inertie. Usuellement, un repère inertiel ou Galiléen est défini dans un espace temps vide, exempt de toute masse ou charge, et sans aucun champ électromagnétique (vide parfait) : c'est un repère dans lequel il n'existe aucune force. Cela implique qu'il ne s'y développe aucune force d'inertie. Ceci ne correspond pas à la réalité (dans l'espace lointain puisqu'il existe au minimum un rayonnement donc des champs) mais une hypothèse simplificatrice que nous ne ferons pas. En pratique, nous utiliserons la dénomination « repère inertiel » pour un repère dans lequel les forces d'inertie sont nulles, et ce quelque soit les masses, charges ou champs existant dans l'espace-temps. Ceci ne préjuge en rien des forces « naturelles », qui existent donc tout le long d'une trajectoire. Ces forces sont induites par la présence de masses et charges produisant des champs de gravitation et électromagnétique.

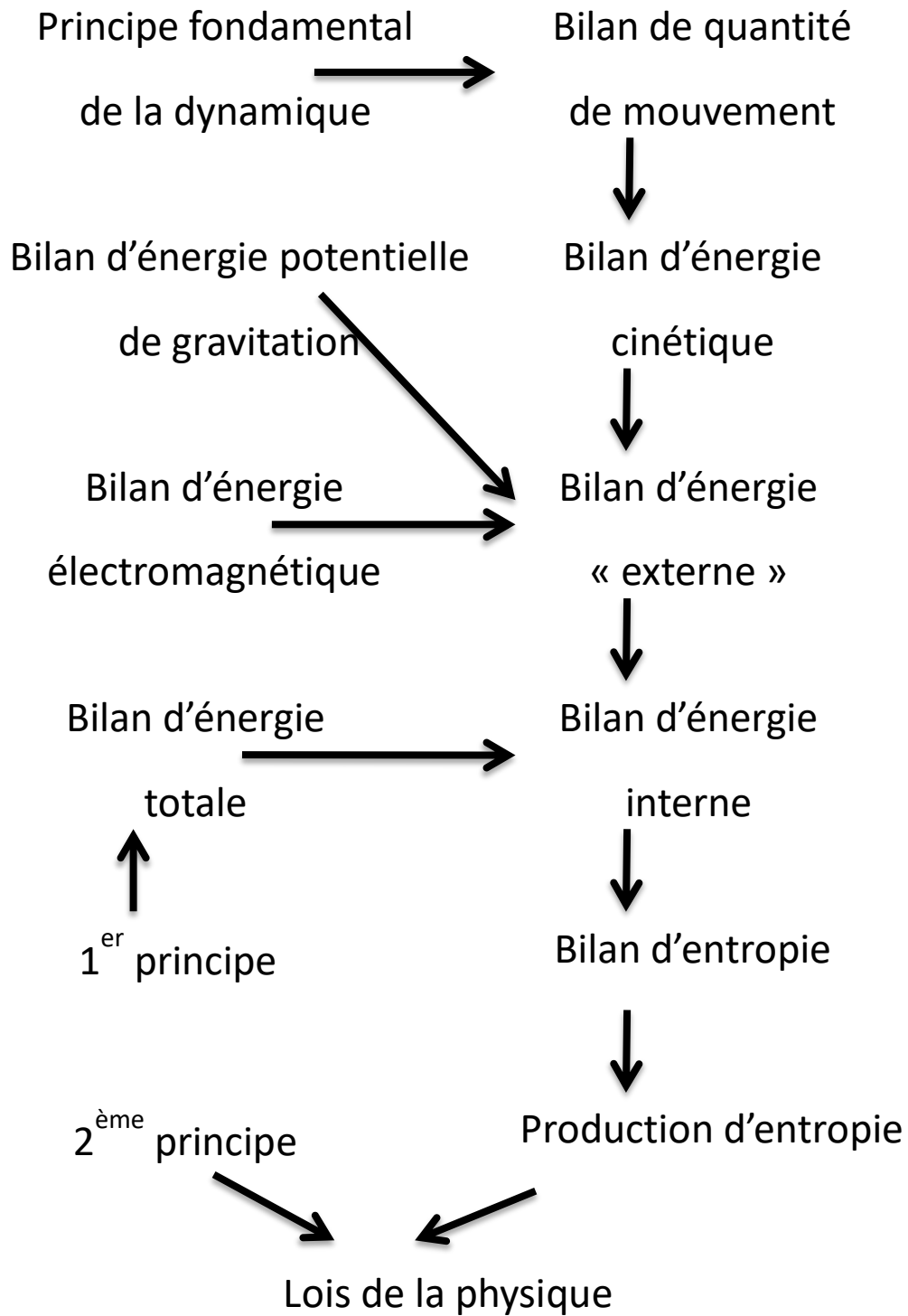


Figure 1 : Démarche appliquée

Jean SALENCON [3] écrit : « *Le caractère intrinsèque vis-à-vis du changement de référentiel est appelé, en mécanique, l'objectivité d'une grandeur, d'une équation ou d'une loi.* » Gérard GONTIER [5] précise : « *Une grandeur tensorielle est dite invariante parce qu'elle est indépendante du repère utilisé pour la formuler. Mais une telle grandeur n'est pas nécessairement indépendante du repère qui sert à la définir.* », puis il ajoute : « *Une grandeur tensorielle est dite objective si elle est indépendante du repère utilisé pour la définir.* » Le lecteur pourra trouver dans le livre de Jean GARRIGUES [4] une définition mathématique précise de la notion d'objectivité, en particulier dans le cas des descriptions de LAGRANGE ou d'EULER d'un champ de vecteurs.

2 Définitions et propriétés physico-chimiques d'un mélange fluide

Nous devons commencer par quelques définitions et notations :

- n nombre de constituants du mélange fluide continu
- ρ masse volumique du mélange (masse totale / volume total)
- ρ_i masse volumique du constituant i dans le mélange (masse de i / volume de i)
- x_i titre massique de i dans le mélange (masse de i / masse totale)
- y_i titre molaire de i dans le mélange (nombre de moles de i / nombre de moles total)
- β_i titre volumique de i dans le mélange (volume de i / volume total)
- ρx_i concentration massique de i (masse de i / volume total)
- M_i masse molaire de i (masse de i / mole de i)
- $\frac{\rho x_i}{M_i}$ concentration molaire de i (nombre de moles de i / volume total)

Les propriétés fondamentales des titres sont :

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \beta_i = 1 \quad (I-1)$$

Notons C_m la concentration molaire totale moyenne du mélange (nombre de moles total / volume total), et M_m la masse molaire moyenne du mélange (masse totale / nombre total de moles). Nous avons vu que la concentration massique (masse de i / volume total) est ρx_i , et pour la concentration molaire (nombre de moles de i / volume total) nous avons :

$$\frac{\rho x_i}{M_i} = C_m y_i \quad (I-2)$$

Avec :

$$C_m = \frac{\rho}{M_m} \quad (I-3)$$

Par ailleurs, nous avons aussi :

$$\rho x_i = \rho_i \beta_i \quad (I-4)$$

Nous pouvons déduire des équations (I-1) et (I-2) :

$$\frac{1}{M_m} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{M_i} \quad (I-5)$$

Et :

$$M_m = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (I-6)$$

L'équation (I-4) nous donne :

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} \quad (I-7)$$

Et :

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \beta_i \quad (I-8)$$

Toutes les molécules ne vont pas à la même vitesse, et \vec{u}_i est, localement, la vitesse moyenne des molécules de type i . La vitesse moyenne de l'ensemble des molécules est \vec{u} . La seule vitesse moyenne mesurable est celle au sens de l'hydrodynamique. La vitesse \vec{u} correspond à la quantité de mouvement volumique par unité de masse volumique :

$$\vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^n \rho x_i \vec{u}_i = \sum_{i=1}^n x_i \vec{u}_i \quad (I-9)$$

Les molécules i sont transportées par le mouvement d'ensemble auquel s'ajoute un phénomène de diffusion. Le flux de diffusion massique de i est $(\rho x_i \vec{u}_i)$: flux massique du constituant i) :

$$\vec{J}_i = \rho x_i (\vec{u}_i - \vec{u}) \quad (I-10)$$

Des équations (I-9), (I-10) et (I-1) nous pouvons déduire :

$$\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = 0 \quad (I-11)$$

Le phénomène de transfert d'énergie est semblable au transfert de matière du constituant i , car chaque molécule emporte avec elle une certaine quantité d'énergie [1]. Cependant, la forme d'énergie que l'on appelle chaleur correspond, schématiquement, à des mouvements non cohérents des molécules (vibrations, rotations et chocs inélastiques entre autres). Cet état est susceptible de se transférer d'une molécule à l'autre lors de chocs entre elles. Il s'agit alors d'un phénomène appelé conduction thermique.

3 Fonctions thermodynamiques d'un mélange fluide

Chaque fonction thermodynamique massique se décompose en une somme de fonctions partielles pondérées par les titres massiques, où U est l'énergie interne du fluide par unité de masse, H son enthalpie massique, S son entropie massique, et G son enthalpie libre de GIBBS par unité de masse :

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^n x_i U_i \\ H &= \sum_{i=1}^n x_i H_i \\ S &= \sum_{i=1}^n x_i S_i \\ G &= \sum_{i=1}^n x_i \mu_i \end{aligned} \right\} \quad (I-12)$$

L'enthalpie libre partielle de GIBBS est notée μ_i lorsqu'elle se confond avec le potentiel chimique du constituant i dans le mélange. Nous avons les relations :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} &= \frac{1}{\rho_i} \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial T} &= -S_i \\ \frac{\partial H_i}{\partial T} &= C_{Pi} \end{aligned} \right] \quad (I-13)$$

Où C_{Pi} est la chaleur spécifique massique de i dans le mélange. Comme les x_i sont indépendants de la pression et de la température, nous en déduisons :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial P} &= \frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} \\ \frac{\partial H}{\partial T} &= C_p = \sum_{i=1}^n x_i C_{Pi} \end{aligned} \right] \quad (I-14)$$

Où C_p est la capacité calorifique du mélange fluide. La masse volumique ρ est une fonction de la pression, de la température et de la composition du mélange. C'est une fonction d'état du mélange fluide. Par ailleurs :

$$\left. \begin{aligned} H_i &= U_i + \frac{P}{\rho_i} \\ \mu_i &= H_i - TS_i \end{aligned} \right] \quad (I-15)$$

La propriété fondamentale de la différentielle de l'enthalpie libre de Gibbs s'écrit ici :

$$dG = \frac{1}{\rho} dP - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i \quad (I-16)$$

Mais aussi :

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + \frac{1}{\rho} dP + Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) - TdS - SdT \quad (I-17)$$

Ce qui donne :

$$dU = -Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) + TdS + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i \quad (I-18)$$

Nous pouvons en déduire, en passant des différentielles totales aux dérivées particulières :

$$T \frac{DS}{Dt} = \frac{DU}{Dt} + P \frac{D\left(\frac{1}{\rho}\right)}{Dt} - \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{Dx_i}{Dt} \quad (I-19)$$

Cette importante relation permettra de trouver le bilan d'entropie, donc la production volumique d'entropie. Cependant, nous ne devons pas oublier qu'il n'y a que $n - 1$ titre x_i indépendants, c'est-à-dire $n + 1$ variables indépendantes avec la température et la pression. Or, dans (I-17), le nombre de fonctions thermodynamiques est $n + 2$, c'est-à-dire $\frac{1}{\rho}$, S et les n potentiels chimiques μ_i . Donc, les n potentiels chimiques μ_i ne peuvent pas être indépendants, ils sont liés entre eux par la relation de GIBBS-DUHEM. Notons que les S_i doivent satisfaire une loi semblable.

L'opérateur scalaire $\frac{D(\dots)}{Dt} = \frac{\partial(\dots)}{\partial t} + \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\dots)$, où \vec{u}^T est la transposée de \vec{u} , est très utilisé en mécanique des fluides [6]. Il est généralement appelé dérivée particulaire, mais peut prendre d'autres noms que nous n'utiliserons pas [5] [7] [8]. L'opérateur vectoriel $\overrightarrow{grad}^T = \left(\frac{\partial}{\partial(\vec{x})_1} \quad \frac{\partial}{\partial(\vec{x})_2} \quad \frac{\partial}{\partial(\vec{x})_3} \right)$, appelé gradient, rassemble les dérivées par rapport aux trois directions spatiales.

4 Bilans de masses et de charges électriques

Si la vitesse de production du constituant i par les réactions chimiques, en masse par unité de volume et de temps, est r_i , nous avons :

$$\sum_{i=1}^n r_i = 0 \quad (I-20)$$

Car l'ensemble des réactions chimiques ne produisent, ni ne consomment, de masse. Le bilan massique en constituant i est, où l'opérateur \overrightarrow{grad}^T forme ici une divergence :

$$\frac{\partial \rho x_i}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho x_i \vec{u}_i) = r_i \quad (I-21)$$

La somme de l'équation (I-21) sur tous les constituants conduit à l'équation de continuité, compte tenu de (I-11) et (I-20) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho \vec{u}) = 0 \quad (I-22)$$

Que nous pouvons réécrire en, où $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}^T \overrightarrow{grad}$ est la dérivée particulaire :

$$\left. \begin{aligned} \frac{D\rho}{Dt} + \rho \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) &= 0 \\ \frac{D(\frac{1}{\rho})}{Dt} &= \frac{1}{\rho} \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \end{aligned} \right\} \quad (I-23)$$

Reprenons l'expression (I-21) sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} x_i + \rho \frac{\partial x_i}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho x_i \vec{u} + \vec{J}_i) &= r_i \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} x_i + \rho \frac{\partial x_i}{\partial t} + x_i \overrightarrow{grad}^T(\rho \vec{u}) + \rho \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(x_i) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{J}_i) &= r_i \end{aligned} \right\} \quad (I-24)$$

Qui, avec (I-22), donne une équation plus simple :

$$\rho \frac{Dx_i}{Dt} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{J}_i) = r_i \quad (I-25)$$

Comme il peut exister des ions, notons α_i la charge électrique du constituant i par unité de masse de i , les réactions chimiques sont souvent électriquement neutres, cependant, des électrons libres peuvent tout de même apparaître (être arrachés par les champs électromagnétiques par exemple) selon une production volumique de charges r_E . Ils forment alors un courant électrique, et nous devons écrire :

$$\sum_{i=1}^n r_i \alpha_i + r_E = 0 \quad (I-26)$$

Ce qui traduit la conservation des charges par les réactions. Le déplacement des charges définit un courant électrique. En multipliant (I-25) par la constante α_i et en sommant sur i , nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{D(\sum_{i=1}^n x_i \alpha_i)}{Dt} + \overrightarrow{grad}^T(\sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{j}_i) &= -r_E = \rho \frac{D\alpha_F}{Dt} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{C}_D) \\ \alpha_F &= \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i \\ \vec{C}_D &= \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{j}_i \end{aligned} \right] \quad (I-27)$$

Où α_F est la charge moyenne massique du fluide hors électrons libres, et \vec{C}_D le courant électrique de diffusion. Cependant le courant électrique total comprend aussi le déplacement des électrons. La charge électrique totale locale par unité de masse de fluide est alors α , α_E étant la charge des électrons par unité de masse de fluide. La conservation des charges électriques s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho \alpha}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{C}) &= 0 \\ \alpha &= \alpha_F + \alpha_E \\ \vec{C} = \sum_{i=1}^n \rho x_i \alpha_i \vec{u}_i + \rho \alpha_E \vec{u} + \vec{C}_E &= \rho \alpha \vec{u} + \vec{C}_D + \vec{C}_E \\ \frac{\partial \rho \alpha_E}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho \alpha_E \vec{u} + \vec{C}_E) &= r_E \end{aligned} \right] \quad (I-28)$$

Où \vec{C}_E est le courant engendré par le déplacement des électrons autre que le transport par le fluide, c'est-à-dire par conduction électrique. Nous avons donc :

- $\rho \alpha_F \vec{u}$: flux de transport de charges ioniques par le fluide,
- $\rho \alpha_E \vec{u}$: flux de transport des électrons par le fluide,
- \vec{C}_D : courant électrique du à la diffusion des ions,
- \vec{C}_E : courant par conduction électrique à l'intérieur du fluide.

5 Les équations de MAXWELL et le bilan d'énergie électromagnétique

Les équations de MAXWELL s'écrivent [9], [10], [11], [12] :

$$\left. \begin{aligned} \overrightarrow{rot} \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) &= \vec{C} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \\ \overrightarrow{grad}^T(\vec{B}) &= 0 \\ \overrightarrow{rot}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \varepsilon_0 \overrightarrow{grad}^T(\vec{E}) &= \rho \alpha - \overrightarrow{grad}^T(\vec{P}) \end{aligned} \right] \quad (I-29)$$

Où \vec{E} est le champ électrique, \vec{B} le champ magnétique, \vec{P} le vecteur polarisation ou moment dipolaire électrique et \vec{M} le moment dipolaire magnétique.

Nous considérons des énergies, soit par unité de volume, soit par unité de masse. Les fonctions thermodynamiques sont exprimées en énergie massique, alors que toutes les autres énergies sont en unité volumiques, y compris en électromagnétisme. Le bilan d'énergie électromagnétique se déduit aisément des équations de MAXWELL et s'écrit [9], [10], [11], [13], [14] :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\epsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} \right) + \overrightarrow{grad}^T \left(\vec{E} \wedge \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) \right) &= \vec{M}^T \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} - \vec{E}^T \vec{C} - \vec{E}^T \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\epsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} - \vec{M}^T \vec{B} \right) + \overrightarrow{grad}^T \left(\vec{E} \wedge \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) \right) &= -\vec{E}^T \vec{C} - \vec{E}^T \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} - \vec{B}^T \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (I-30)$$

Où $\vec{E} \wedge \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right)$ est le vecteur de POYNTING. Le bilan (I-30) ne fait pas apparaître explicitement l'effet JOULE, cependant nous verrons en section 12 que cette transformation d'énergie est incluse dans $\vec{E}^T \vec{C}$. La méthode usuelle en magnétohydrodynamique pour le faire apparaître consiste à exprimer \vec{E} en fonction de \vec{C}_E à l'aide de la loi d'OHM, que nous démontrerons en section 12. De ce fait, cette technique présente un inconvénient important (utiliser une loi démontrée par le deuxième principe de la thermodynamique), mais il en existe un deuxième lié à l'origine du courant induisant l'effet JOULE. Il ne peut s'agir de flux de transport de charges car cette grandeur est dépendante du repère inertiel utilisé, par l'intermédiaire de la vitesse \vec{u} . Or la production de chaleur par effet JOULE doit être un invariant cinématique, c'est-à-dire indépendant du repère inertiel utilisé. Le courant électrique produisant cet effet est issu de la conduction électrique (diffusion des électrons) \vec{C}_E , comme l'indiquent la plupart des auteurs qui appliquent la méthode citée plus haut. Pourtant, L. LANDAU et E. LIFCHITZ [13], dans la section consacrée à la magnétohydrodynamique, indiquent que l'effet JOULE est $\frac{(\vec{C}_D + \vec{C}_E)^T (\vec{C}_D + \vec{C}_E)}{\lambda_{EM}}$, où λ_{EM} est la conductivité électrique du fluide. Il en est de même de T. GOMEZ [15] et M. BERHANU [16]. Nous discuterons ce phénomène en fin de section 12, comme déjà annoncé plus haut.

6 Les forces appliquées et le bilan de quantité de mouvement

Le principe fondamental de la dynamique, ou plus précisément la deuxième loi de NEWTON, indique que la force d'accélération est égale à la somme des forces appliquées au système (nous passons de la 2^{ème} à la 1^{ère} loi à l'aide de (I-22)). Nous préférons le terme de forces appliquées à celui de forces extérieures, ce dernier terme pouvant être ambigu dans le cas de forces électromagnétiques. En effet, la matière produit des champs qui induisent des forces sur les molécules, et influencent leur déplacement. Le changement de terme évite toute confusion.

Or les forces de surface dérivant d'un tenseur sont telles que ce tenseur doit être symétrique. Ceci est important pour l'application des principes de la thermodynamique, comme nous le verrons plus tard. Francis FER [17] estime que c'est la somme des tenseurs des diverses contraintes qui doit être symétrique. Nous ne prendrons pas cette voie. En électromagnétisme, nous avons décrit, et continuerons à le faire dans la suite, les forces sans passer par un tenseur. De ce fait, c'est le tenseur des contraintes rhéologiques que nous considérerons comme symétrique, comme le font d'ailleurs tous les mécaniciens des fluides [3],

[4], [6], [6]. Ce postulat est important du fait de ses conséquences. Les différentes forces s'exerçant sur le fluide, exprimées par unité de volume sont :

- $\rho \vec{H}$: la pesanteur, où le vecteur \vec{H} est le champ de gravitation,
- $-\overrightarrow{grad}(P)$: la pression,
- $(\overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau}))^T$: la contrainte mécanique, où $\bar{\tau}$ est le tenseur des contraintes rhéologiques,
- $\rho \alpha \vec{E}$: la force électrique, où α est la charge par unité de masse et \vec{E} le champ électrique,
- $\vec{C} \wedge \vec{B}$: la force magnétique, où \vec{B} est le champ magnétique, et \vec{C} le courant électrique.

Nous notons le champ magnétique \vec{B} pour ne pas le confondre avec le champ de gravitation \vec{H} . Dans la liste ci-dessus il manque les forces dipolaires, liées à la polarisation et l'aimantation. Dans la littérature, il existe plusieurs façons d'écrire les forces dipolaires. L. LANDAU et E. LIFCHITZ [13] présentent des expressions des forces dipolaires électrique et magnétique relativement différentes de celles rencontrées dans les autres documents. M. BERTIN, J.P. FAROUX et J. RENAULT [11] proposent comme force exercée sur le constituant i , $\vec{f}_i = \overrightarrow{grad}(\vec{P}_i^T(\vec{E} - \vec{e}_i)) + \overrightarrow{grad}(\vec{M}_i^T(\vec{B} - \vec{b}_i))$, où \vec{e}_i est la contribution au champ électrique du constituant i , et \vec{b}_i celle au champ magnétique. En réalité, l'équation précédente est une interprétation car les auteurs n'envisagent pas de mélange multiconstituant, et précisent simplement que $\vec{E} - \vec{e}_i$ et $\vec{B} - \vec{b}_i$ sont les champs extérieurs s'exerçant sur les dipôles concernés par la force. Ils utilisent ensuite les relations $rot(\vec{E} - \vec{e}_i) = rot(\vec{B} - \vec{b}_i) = 0$ pour transformer les forces en $\vec{f}_i = (\vec{P}_i^T \overrightarrow{grad})(\vec{E} - \vec{e}_i) + (\vec{M}_i^T \overrightarrow{grad})(\vec{B} - \vec{b}_i)$, tout en indiquant qu'il faut considérer \vec{P}_i et \vec{M}_i comme constants dans les dérivations du gradient. D'autres auteurs estiment que ces expressions ne tiennent pas compte des forces induites par les dipôles de type i sur un dipôle i particulier. De fait, E. DURAND [18] propose $(\vec{M}^T \overrightarrow{grad})\vec{B}$ pour la force dipolaire magnétique s'exerçant sur l'ensemble du mélange fluide multiconstituant. Le problème est que ces expressions sont valables à \vec{P} et \vec{M} constants et à $rot(\vec{E}) = rot(\vec{B}) = 0$, ce qui n'est pas la réalité d'un fluide. F. FER [17] ne fait pas la distinction entre \vec{E} et $\vec{E} - \vec{e}_i$, et \vec{B} et $\vec{B} - \vec{b}_i$. Cependant, il présente une expression apparemment différente, correspondante à la somme de $-\overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} - \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B}$ et du gradient d'un tenseur dont il ne précise pas la nature. En fait, les différents auteurs cités plus haut, excepté L. LANDAU et E. LIFCHITZ [13] indiquent qu'il faut utiliser $\vec{f} = \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T \vec{E}) + \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T \vec{B})$ en considérant \vec{P} et \vec{M} constants. Ceci revient à définir la force \vec{f} par $\vec{f} = \overrightarrow{grad}(\vec{E}^T)\vec{P} + \overrightarrow{grad}(\vec{B}^T)\vec{M}$, relation pourtant rarement évoquée par ces auteurs. Cette expression appelle deux commentaires, le premier étant que, $\overrightarrow{grad}(\vec{E}^T)\vec{P} = (\vec{P}^T \overrightarrow{grad})\vec{E} + \vec{P} \wedge \overrightarrow{rot}(\vec{E})$. Donc, nous obtenons bien $\vec{f} = (\vec{P}^T \overrightarrow{grad})\vec{E} + (\vec{M}^T \overrightarrow{grad})\vec{B}$ si $rot(\vec{E}) = rot(\vec{B}) = 0$ comme le précisent tous ces auteurs. Cependant, les conditions nécessaires sont trop restrictives et nous ne pouvons pas appliquer cette relation dans notre exposé. Le deuxième commentaire est que $\overrightarrow{grad}(\vec{E}^T)\vec{P} = \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T \vec{E}) - \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E}$, ce qui donne :

$$\vec{f} = \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}) - \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} - \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B} \quad (I-31)$$

Nous retrouvons ici la force à distance $-\overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} - \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B}$ signalée par Francis FER [17] et une contrainte caractérisée par le tenseur $(\vec{P}^T\vec{E} + \vec{M}^T\vec{B})\vec{\delta}$ correspondant aux pressions électrostatique et magnétostatique. Ainsi, c'est cette force \vec{f} donnée par (I-31) que nous retiendrons pour l'ensemble des forces dipolaires. Certains auteurs signalent une force dipolaire additionnelle due aux interactions entre dipôles, due à des constituants différents mais s'appliquant à l'ensemble du mélange fluide. Nous la supposons nulle, car généralement très faible. Le bilan de quantité de mouvement s'écrit donc :

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = \rho \vec{H} - \overrightarrow{grad}(P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B}) + (\overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau}))^T \\ + \rho \alpha \vec{E} + \vec{C} \wedge \vec{B} - \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} - \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B} \end{aligned} \right] \quad (I-32)$$

7 Les bilans d'énergie cinétique, d'énergie potentielle de gravitation et d'énergie externe

En multipliant scalairement le bilan (I-32) par la vitesse, nous obtenons le bilan d'énergie cinétique :

$$\left. \begin{aligned} \rho \vec{u}^T \frac{D\vec{u}}{Dt} = \rho \vec{u}^T \vec{H} - \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(P) + \vec{u}^T (\overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau}))^T + \rho \alpha \vec{u}^T \vec{E} + \vec{u}^T (\vec{C} \wedge \vec{B}) \\ + \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} + \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B} - \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} - \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B} \end{aligned} \right] \quad (I-33)$$

Or, en utilisant (I-23) nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \rho \vec{u}^T \frac{D\vec{u}}{Dt} = \rho \frac{D(\frac{1}{2}\vec{u}^T\vec{u})}{Dt} = \rho \frac{D(\frac{1}{2}\vec{u}^T\vec{u})}{Dt} + \frac{1}{2}\vec{u}^T\vec{u} \frac{D\rho}{Dt} + \frac{1}{2}\vec{u}^T\vec{u} \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \\ \rho \vec{u}^T \frac{D\vec{u}}{Dt} = \frac{D(\frac{\rho}{2}\vec{u}^T\vec{u})}{Dt} + \frac{\rho}{2}\vec{u}^T\vec{u} \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) = \frac{\partial(\frac{\rho}{2}\vec{u}^T\vec{u})}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u} \frac{\rho}{2}\vec{u}^T\vec{u}) \end{aligned} \right] \quad (I-34)$$

Ce qui donne le bilan d'énergie cinétique que nous utiliserons :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\frac{\rho}{2}\vec{u}^T\vec{u})}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u} \frac{\rho}{2}\vec{u}^T\vec{u}) = \rho \vec{u}^T \vec{H} - \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B}) \\ + \overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau})\vec{u} + \rho \alpha \vec{u}^T \vec{E} + \vec{u}^T (\vec{C} \wedge \vec{B}) - \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} - \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B} \end{aligned} \right] \quad (I-35)$$

Si φ est le potentiel local de gravitation, l'équation de POISSON s'écrit [19] :

$$(\overrightarrow{grad}^T \overrightarrow{grad})\varphi = 4\pi\Gamma\rho \quad (I-36)$$

Où Γ est la constante universelle de la gravitation, et $\overrightarrow{grad}^T \overrightarrow{grad}$ le Laplacien. Le champ de gravitation est alors :

$$\vec{H} = -\overrightarrow{grad}(\varphi) \quad (I-37)$$

C'est-à-dire :

$$\overrightarrow{grad}^T(\vec{H}) = -4\pi\Gamma\rho \quad (I-38)$$

Compte tenu de (I-37) et des propriétés du rotationnel par rapport au gradient nous avons :

$$\text{rot}(\vec{H}) = 0 \quad (\text{I-39})$$

Les relations (I-38) et (I-39) ressemblent aux premières équations de MAXWELL, nous pouvons donc les compléter pour obtenir un bilan d'énergie potentielle de gravitation correspondant à (I-30). Pour cela, nous devons définir un vecteur \vec{K} à l'aide de (voir commentaire après l'équation) :

$$\left. \begin{aligned} \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{K}) &= -\rho\vec{u} + \frac{1}{4\pi\Gamma} \frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \\ \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{K}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-40})$$

Christoph SCHILLER [20], K.T. McDONALD [21], V.B. BRAGINSKY, C.M. CAVES, K.S. THORNE [22] et A. TARTAGLIA, M.L. RUGGIERO [23] proposent une forme plus complète de la théorie Maxwellienne de la gravitation, appelée gravitodynamique, qui fait intervenir une force supplémentaire équivalente à la force magnétique : la force magnéto-gravitationnelle. L'intérêt de cette gravitodynamique se situe dans la possibilité de définir un tenseur énergie-impulsion de gravitation utile en relativité restreinte. Dans notre cas, en physique classique, nous préférons conserver les équations (I-38), (I-39) et (I-40) telles que nous les avons écrites ci-dessus, car elles sont équivalentes à la théorie Newtonienne de la gravitation. En multipliant scalairement (I-40) par \vec{H} nous obtenons :

$$\vec{H}^T \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{K}) = -\rho\vec{H}^T \vec{u} + \frac{1}{4\pi\Gamma} \vec{H}^T \frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \quad (\text{I-41})$$

Par ailleurs, les propriétés du rotationnel et du gradient donnent, avec (I-41) :

$$\left. \begin{aligned} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{K} \wedge \vec{H}) + \vec{K}^T \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{H}) &= -\rho\vec{u}^T \vec{H} + \frac{1}{8\pi\Gamma} \frac{\partial(\vec{H}^T \vec{H})}{\partial t} = \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{K} \wedge \vec{H}) \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma} \right) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{K} \wedge \vec{H}) &= -\rho\vec{u}^T \vec{H} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-42})$$

Nous conserverons cette dernière expression de (I-42), comme étant le bilan d'énergie potentielle de gravitation. Le fait que l'énergie $-\frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma}$ soit négative peut paraître surprenant, pourtant il est logique de considérer cette énergie potentielle de gravitation comme nulle très loin de toute masse, ainsi lorsqu'on se rapproche d'une masse cette énergie diminue et devient négative. La définition de cette énergie dans (I-42) ne fait qu'indiquer qu'elle est nulle quand le champ de gravitation est nul.

Nous savons qu'en physique classique, à l'échelle macroscopique terrestre, il n'existe que quatre formes d'énergie, dont la somme donne l'énergie totale. Les trois énergies autres que l'énergie interne sont l'énergie cinétique, l'énergie potentielle de gravitation et l'énergie électromagnétique. Si nous considérons que l'énergie totale est la somme de l'énergie interne (à la matière) et de l'énergie externe, par définition, l'énergie externe est la somme de l'énergie cinétique, l'énergie potentielle de gravitation et l'énergie électromagnétique. Selon cette définition, le bilan d'énergie externe est la somme, membre à membre, des équations (I-30), (I-35) et (I-42) :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} \vec{u}^T \vec{u} + \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} - \vec{M}^T \vec{B} - \frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma} \right) + \overrightarrow{grad}^T \left(\vec{u} \frac{\rho}{2} \vec{u}^T \vec{u} + \vec{E} \wedge \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) + \vec{K} \wedge \vec{H} \right) = \\ & - (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(P - \vec{P}^T \vec{E} - \vec{M}^T \vec{B}) + \overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau})\vec{u} - \vec{E}^T(\vec{C}_D + \vec{C}_E) + \vec{u}^T \left((\vec{C}_D + \vec{C}_E) \wedge \vec{B} \right) \\ & - \vec{E}^T \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) - \vec{B}^T \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) \end{aligned} \right\} \quad (I-43)$$

Nous avons préféré qualifier cette énergie d'externe plutôt que d'électromécanique, parce qu'elle est complémentaire de l'énergie interne, dans l'énergie totale. Signalons que le terme $\vec{E}^T(\vec{C}_D + \vec{C}_E)$ provient du fait que $\vec{C} - \rho\alpha\vec{u} = \vec{C}_D + \vec{C}_E$, alors que $\vec{u}^T \left((\vec{C}_D + \vec{C}_E) \wedge \vec{B} \right)$ vient de $\vec{u}^T(\vec{C} \wedge \vec{B})$, sachant que $\vec{C} = \rho\alpha\vec{u} + \vec{C}_D + \vec{C}_E$ et que $\vec{u}^T(\vec{u} \wedge \vec{B}) = 0$, que \vec{C}_D est le courant électrique dû à la diffusion des ions et que \vec{C}_E est celui dû à la conduction électrique. Par ailleurs $\vec{u}^T \overrightarrow{grad}$ est un opérateur scalaire.

8 Le premier principe de la thermodynamique et le bilan d'énergie totale

La définition du premier principe de la thermodynamique varie d'une publication à l'autre. P. CHARTIER, M. GROSS et K.S. SPIGLER [24] écrivent : « Ces principes ont été formulés de façon très diverses, généralement équivalentes. On a même essayé de combiner les deux principes en un seul énoncé [25]. Dans les énoncés classiques, l'énergie totale apparaît souvent comme le concept de base. »

Nous écrivons ce premier principe en les termes suivant pour un mélange fluide continu :

« La production volumique d'énergie totale est nulle au sein d'un mélange fluide continu ».

Notons qu'une consommation est une production négative. De plus, si l'énergie totale ne peut ni être produite, ni être détruite à l'intérieur d'un volume, cela exclus de cette interdiction le travail des forces de surface, en particulier dérivant d'un tenseur symétrique. En effet, le travail de ces forces de surface se traduit par une intégrale double, qui, lorsqu'on la transforme en intégrale triple, fait apparaître dans le bilan instantané par unité de volume une divergence. Ainsi, le travail des forces de surface a le même comportement qu'une entrée ou une sortie du bilan d'énergie. En fait, il peut être interprété comme un transfert d'énergie à l'interface.

Ce premier principe de la thermodynamique rend aisé la construction du bilan d'énergie totale, puisque la partie correspondant à l'énergie externe est déjà connue. Ceci permettra d'obtenir le bilan d'énergie interne, dont la forme différentielle est souvent considérée comme le premier principe lui-même, alors qu'il s'agit d'une de ses conséquences. Ainsi, nous pouvons nous appuyer sur l'équation (I-43) afin d'écrire le bilan d'énergie totale. Bien entendu, il y manque, dans le terme d'accumulation, l'énergie interne par unité de volume, ρU , où U est l'énergie interne du fluide par unité de masse. Dans le terme de sortie il faut ajouter le transport d'énergie interne, $\rho U \vec{u}$, et le flux de chaleur \vec{q} .

Les forces de surface dérivent du tenseur symétrique $\bar{\tau} - (P - \vec{P}^T \vec{E} - \vec{M}^T \vec{B}) \bar{\delta}$, dont la multiplication par la vitesse donne la puissance par unité de surface. La puissance correspondante par unité de volume est :

$$\left. \begin{aligned} \overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau}\vec{u} - (P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B})\vec{u}) &= \overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau})\vec{u} - \vec{u}^T\overrightarrow{grad}(P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B}) \\ &+ \bar{\tau} \circ \overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) - (P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B})\overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \end{aligned} \right] \quad (I-44)$$

Où l'opérateur \circ correspond au produit scalaire de deux matrices (donnant un scalaire), c'est-à-dire la somme des produits des éléments de même position dans chaque matrice. Le terme en haut à gauche de (I-44) est celui qui doit se trouver dans le bilan d'énergie totale, alors que les 2 termes en haut à droite de (I-44) sont dans l'équation (I-43). Nous pouvons donc maintenant écrire le bilan d'énergie totale :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho U + \frac{\rho}{2} \vec{u}^T \vec{u} + \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} - \vec{M}^T \vec{B} - \frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma} \right) + \\ \overrightarrow{grad}^T \left(\rho U \vec{u} + \vec{q} + \vec{u} \frac{\rho}{2} \vec{u}^T \vec{u} + \vec{E} \wedge \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) + \vec{K} \wedge \vec{H} \right) \\ = \overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau}\vec{u} - (P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B})\vec{u}) \end{aligned} \right] \quad (I-45)$$

9 Le bilan d'énergie interne

Le bilan d'énergie interne est obtenu en retranchant le bilan d'énergie externe (I-43) au bilan d'énergie totale (I-45). Nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho U) + \overrightarrow{grad}^T(\rho U \vec{u} + \vec{q}) &= \overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau}\vec{u} - (P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B})\vec{u}) - \overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau})\vec{u} \\ &+ \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B}) + \vec{E}^T(\vec{C}_D + \vec{C}_E) - \vec{u}^T((\vec{C}_D + \vec{C}_E) \wedge \vec{B}) \\ &+ \vec{E}^T \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \vec{B}^T \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) \end{aligned} \right] \quad (I-46)$$

Ce bilan peut être simplifié à l'aide de l'équation (I-44), et en remarquant que $\vec{E}^T(\vec{C}_D + \vec{C}_E) - \vec{u}^T((\vec{C}_D + \vec{C}_E) \wedge \vec{B}) = (\vec{C}_D + \vec{C}_E)^T(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B})$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho U) + \overrightarrow{grad}^T(\rho U \vec{u} + \vec{q}) &= \bar{\tau} \circ \overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) - (P - \vec{P}^T\vec{E} - \vec{M}^T\vec{B})\overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \\ &+ (\vec{C}_D + \vec{C}_E)^T(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \vec{E}^T \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \vec{B}^T \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) \end{aligned} \right] \quad (I-47)$$

Comme $\bar{\tau}$ est une matrice symétrique, nous avons :

$$\bar{\tau} \circ \overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) = \bar{\tau} \circ \left(\overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) \right)^T = \bar{\tau} \circ \frac{1}{2} \left(\overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) + \left(\overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) \right)^T \right) = \bar{\tau} \circ \bar{D} \quad (I-48)$$

Où $\bar{D} = \frac{1}{2} \left(\overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) + \left(\overrightarrow{grad}(\vec{u}^T) \right)^T \right)$ est la matrice symétrique du taux des déformations. Par ailleurs, nous pouvons faire apparaître la dérivée particulière dans (I-47), ce qui donne, en utilisant (I-23) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{D(U)}{Dt} = & -P \frac{D(\frac{1}{\rho})}{Dt} - \frac{1}{\rho} \overrightarrow{grad}^T(\vec{q}) + \frac{1}{\rho} \vec{\tau} \circ \vec{D} + \frac{\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}}{\rho} \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \\ & + \frac{1}{\rho} (\vec{C}_D + \vec{C}_E)^T (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \frac{\vec{E}^T}{\rho} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \frac{\vec{B}^T}{\rho} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) \end{aligned} \right] \quad (I-49)$$

Nous retrouvons ici, sous forme différentielle l'expression bien connue $dU = -Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) + \delta Q$, ou δQ est totalement explicité dans (I-49) sous la forme $\left(\frac{D(U)}{Dt} + P \frac{D(\frac{1}{\rho})}{Dt}\right) dt$. Rappelons que $\frac{1}{\rho}$ est le volume massique, ce qui correspond bien au fait que U est l'énergie interne massique. Cette expression locale est souvent présentée comme rendant compte du premier principe de la thermodynamique [2]. Nous venons de voir que (I-49) est en fait une conséquence du premier principe de la thermodynamique et du principe fondamental de la mécanique dans le cas d'un mélange fluide continu.

10 Le bilan d'entropie

Le bilan d'entropie se déduit du bilan d'énergie interne (I-49) à l'aide de l'équation (I-19), en utilisant aussi (I-26) :

$$\left. \begin{aligned} T \frac{DS}{Dt} = & P \frac{D(\frac{1}{\rho})}{Dt} - \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{r_i \overrightarrow{grad}^T(j_i)}{\rho} - P \frac{D(\frac{1}{\rho})}{Dt} - \frac{1}{\rho} \overrightarrow{grad}^T(\vec{q}) + \frac{1}{\rho} \vec{\tau} \circ \vec{D} \\ & + \frac{\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}}{\rho} \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) + \frac{1}{\rho} (\vec{C}_D + \vec{C}_E)^T (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \\ & + \frac{\vec{E}^T}{\rho} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \frac{\vec{B}^T}{\rho} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) \end{aligned} \right] \quad (I-50)$$

Ce qui donne, en tenant compte de (I-23) multiplié par S et de la définition de \vec{C}_D (I-27) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho S)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho S \vec{u} + \frac{\vec{q}}{T}) = & - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T} + \overrightarrow{grad}^T \left(\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \vec{j}_i \right) - \sum_{i=1}^n \vec{j}_i^T \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \\ & - \frac{\vec{q}^T}{T^2} \overrightarrow{grad}(T) + \frac{1}{T} \vec{\tau} \circ \vec{D} + \vec{C}_E^T \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \vec{j}_i^T}{T} (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \\ & + \frac{\vec{E}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{P} + \frac{\vec{B}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{M} \end{aligned} \right] \quad (I-51)$$

Or $\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \vec{j}_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{H_i}{T} - S_i \right) \vec{j}_i$ du fait de (I-15). Par ailleurs, grâce à (I-10), nous avons $\sum_{i=1}^n \rho x_i S_i \vec{u}_i = \sum_{i=1}^n \rho x_i S_i \vec{u} + \sum_{i=1}^n S_i \vec{j}_i = \rho S \vec{u} + \sum_{i=1}^n S_i \vec{j}_i$. Ainsi :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho S)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T \left(\sum_{i=1}^n \rho x_i S_i \vec{u}_i + \frac{\vec{q} - \sum_{i=1}^n (H_i \vec{j}_i)}{T} \right) = & - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T} - \frac{\vec{q}^T}{T^2} \overrightarrow{grad}(T) + \frac{1}{T} \vec{\tau} \circ \vec{D} \\ & + \sum_{i=1}^n \vec{j}_i^T \left(\alpha_i \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) - \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right) + \vec{C}_E^T \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) \\ & + \frac{\vec{E}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{P} + \frac{\vec{B}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{M} \end{aligned} \right] \quad (I-52)$$

Dans le bilan d'entropie (I-52), nous reconnaissons le flux d'entropie emporté par le constituant i , $\rho x_i S_i \vec{u}_i$, et un flux lié à $\vec{q} - \sum_{i=1}^n (H_i \vec{j}_i)$. Or nous savons [26] que le flux de chaleur \vec{q} est la somme d'un flux de conduction de chaleur \vec{q}_c et d'un flux de diffusion d'enthalpie $\sum_{i=1}^n (H_i \vec{j}_i)$. Par ailleurs, dans la production volumique d'entropie nous voyons apparaître des produits scalaires, qui sont :

- Un terme lié à la production de constituant i : $-\frac{\mu_i r_i}{T}$
- Un terme du à un transfert de chaleur : $-\frac{\vec{q}^T}{T^2} \overrightarrow{grad}(T)$
- Un terme lié aux contraintes de cisaillement : $\frac{1}{T} \bar{\tau} \circ \bar{D}$
- Un terme du à la diffusion totale du constituant i : $\vec{j}_i^T \left(\alpha_i \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}^T}{T} \wedge \vec{B} \right) - \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right)$
- Trois termes dus aux phénomènes électromagnétiques.

Cependant, la remarque ci-dessus concernant les flux de chaleur nous conduira à modifier la deuxième expression de cette liste.

11 L'invariance thermodynamique et le deuxième principe de la thermodynamique

A part Peter MAZUR [2] peu d'auteurs font état de la notion d'**invariance thermodynamique**. Elle est due au fait que les thermodynamiciens définissent parfois différemment la vitesse d'ensemble des molécules. Par opposition, les mécaniciens n'en utilisent qu'une seule, la vitesse mesurable d'un fluide, c'est-à-dire la quantité de mouvement par unité de masse. Il s'agit donc de la moyenne des vitesses des molécules dans un Volume Élémentaire Représentatif, pondérées par leurs masses relatives, ou fractions massiques (masse d'une molécule donnée divisée par la masse de toutes les molécules du V.E.R.).

Certains thermodynamiciens définissent la vitesse d'ensemble comme la moyenne quadratique, ou arithmétique, des vitesses des molécules. Peter MAZUR [2] dit qu'une grandeur indépendante du choix de la vitesse moyenne choisie est un invariant thermodynamique. Elle est un invariant cinématique si sa valeur reste la même lors d'un changement de repère inertiel [27]. Or, cette grandeur est un invariant thermodynamique si son expression mathématique reste identique pour toute définition mathématique de la vitesse d'ensemble des molécules, ce qui est différent car sa valeur n'est pas identique. En cela, il ressemble au concept de covariance (invariance générale) défini par A. EINSTEIN en relativité [28], ou au principe de relativité proposé par H. POINCARÉ [29].

I. PROGOGINE [30] précise que le deuxième principe de la thermodynamique, dans le cas des milieux continus, traite de la production d'entropie par unité de volume et de temps, qui doit toujours être positive ou nulle. Il s'agit de la densité volumique du flux de production d'entropie, que nous appellerons par la suite production volumique d'entropie.

Nous écrivons le deuxième principe de la thermodynamique de la façon suivante : « **Dans le cas d'un mélange fluide continu, la densité volumique de production d'entropie est :**

- **Positive ou nulle,**
- **Structurellement maximum (pas en valeur),**
- **Un invariant cinématique,**
- **Un invariant thermodynamique. »**

Le sens de l'expression « structurellement maximum » concernant la production volumique d'entropie est qu'il existe une présentation de cette dernière, sous forme de produits de scalaires et de produits scalaires de vecteurs ou de matrices, où chaque produit doit faire apparaître une somme de carrés. Attention, ceci ne concerne pas la valeur de ces carrés, qui peuvent être localement minimum. Par exemple, un produit scalaire de deux vecteurs est structurellement maximum si ces deux vecteurs sont colinéaires. Par contre cela ne concerne en rien la valeur que peut prendre ce produit.

Le fait de dire que la production volumique d'entropie est structurellement maximum est important, car c'est cette propriété qui permettra de démontrer certaines lois de la physique. Nous en ferons un postulat. C'est pourquoi il est fondamental de présenter la production volumique d'entropie comme une somme de produits de scalaires, de produits scalaires de vecteurs et de produits scalaires de matrices [1]. Comme nous l'avons dit, un produit scalaire de vecteurs est maximum (et positif ou nul) si les vecteurs correspondants sont colinéaires [2]. Ainsi, il s'agit de modifier l'expression de la production volumique d'entropie P_{VE} , tout en lui conservant sa valeur, afin qu'elle se présente sous la forme d'une somme de produits scalaires (scalaires, vecteurs ou matrices). L'équation (I-52) peut être réécrite selon :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho S)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T \left(\sum_{i=1}^n (\rho x_i S_i \vec{u}_i) + \frac{\vec{q}_c}{T} \right) = P_{VE} = - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T} - \frac{(\vec{q}_c + \sum_{i=1}^n (H_i \vec{j}_i))^T}{T^2} \overrightarrow{grad}(T) \Bigg] \\ + \frac{1}{T} \vec{\tau} \circ \vec{D} + \sum_{i=1}^n \vec{j}_i^T \left(\alpha_i \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) - \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right) + \vec{C}_E^T \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) \\ + \frac{\vec{E}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{P} + \frac{\vec{B}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{M} \Bigg] \end{aligned} \right. \quad (I-53)$$

Plusieurs nouveaux produits scalaires apparaissent déjà (en tenant compte de $\vec{q} = \vec{q}_c + \sum_{i=1}^n (H_i \vec{j}_i)$) :

- $\frac{\vec{q}_c^T}{T^2} \overrightarrow{grad}(T)$: production d'entropie par le flux de conduction de chaleur \vec{q}_c ,
- $\vec{j}_i^T \left(\alpha_i \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) - \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{H_i}{T^2} \overrightarrow{grad}(T) \right)$: production généralisée d'entropie par la diffusion (sous champs),
- $\vec{C}_E^T \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right)$: production d'entropie par le flux de conduction électrique dans les champs \vec{E} et \vec{B} , c'est-à-dire la production d'entropie par effet JOULE comme nous le verrons plus loin.

Les autres phénomènes électromagnétiques concernent les moments électrique et magnétique dipolaires. Les produits scalaires correspondants sont $\frac{\vec{E}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{P}$ et $\frac{\vec{B}^T}{T} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) \right) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u}) \vec{M}$. La production volumique d'entropie est, avec (I-53) :

$$\begin{aligned}
P_{VE} = & - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T} - \frac{\bar{q}_C^T + \sum_{i=1}^n \gamma_i H_i \vec{J}_i^T}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \frac{1}{T} \bar{t} \circ \bar{D} + \vec{C}_E^T \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \left(\rho x_i \alpha_i \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) - \rho x_i \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \rho x_i \frac{(1-\gamma_i) H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) \right) \\
& + \frac{\bar{E}^T}{T} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial t} + (\bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}})(\bar{P}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}) \bar{P} \right) + \frac{\bar{B}^T}{T} \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial t} + (\bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}})(\bar{M}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}) \bar{M} \right)
\end{aligned} \quad (I-54)$$

Où γ_i est petit tel que $0 \leq \gamma_i < 1$ et égal à 0 dans le cas d'un corps pur. L'intérêt de ce terme est de modéliser la thermodiffusion comme nous le verrons plus loin. Nous en justifierons l'existence en Part 3, équation (III-62). De plus, l'existence ou non de $\gamma_i \neq 0$ sera discutée en conclusion de la Part 3.

Nous voyons apparaître dans l'équation (I-54) les produits scalaires recherchés. Cependant, cela ne suffit pas. Il y a deux façons principales d'introduire de nouvelles expressions sans changer la valeur d'ensemble, soit en ajoutant une expression nulle, soit en ajoutant une expression à un produit scalaire tout en le retranchant à un autre. Notre objectif n'est pas ici de définir tous les couplages possibles ou imaginables, mais seulement donner quelques **EXEMPLES**. Ces exemples sont :

- $\omega_M \frac{\bar{B}^T}{T} (\bar{B} \wedge \bar{M}) = 0$: il s'agit là de faire apparaître un terme connu dans l'expression de $\frac{\partial \bar{M}}{\partial t}$, comme nous le verrons plus tard, ω_M étant le rapport gyromagnétique,
- $-\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\rho x_i \bar{L}) = -\bar{L}^T \sum_{i=1}^n \vec{J}_i = 0$ du fait de (I-11) : nous verrons lors de l'application de l'invariance thermodynamique que ce terme est indispensable,
- $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\bar{Y}_i \wedge \vec{J}_i) = 0$ car $\vec{J}_i^T (\bar{Y}_i \wedge \vec{J}_i) = 0 \forall \vec{Y}_i$: en section 13 (conclusions et perspectives), le vecteur \vec{Y}_i permettra de montrer qu'il est possible d'obtenir une loi de diffusion fortement non linéaire (\vec{Y}_i prenant en compte des effets éventuellement constatés expérimentalement).

Nous nous arrêterons à ces exemples et les intégrerons à (I-54) dans ce qui suit. D'autres cas de couplages seront vus en Part 3, en appliquant le postulat exprimé au dessus : « **Il est possible de présenter la densité volumique du flux de production d'entropie sous la forme de produits scalaires de vecteurs ou de matrices, afin d'appliquer le deuxième principe de la thermodynamique en prenant en compte tous les couplages, si nous ajoutons une expression nulle, ou une expression à un produit scalaire tout en le retranchant à un autre.** »

Par ailleurs, nous nous appuyerons sur (I-13) et (I-15) pour écrire :

$$\begin{aligned}
\overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \frac{H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) = & - \frac{\mu_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{S_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \frac{1}{\rho_i T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) \\
+ \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) + \frac{H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) = & \frac{1}{\rho_i T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j)
\end{aligned} \quad (I-55)$$

Ce qui donne pour P_{VE} :

$$\begin{aligned}
P_{VE} = & - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T} - \frac{\bar{q}_T + \sum_{i=1}^n \gamma_i H_i \bar{u}_i^T}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \frac{1}{T} \bar{v} \circ \bar{D} + \bar{C}_E^T \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} \left(\frac{\bar{Y}_i}{T} \wedge \bar{J}_i + \rho x_i \alpha_i \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) + \frac{\rho x_i \gamma_i H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{\rho x_i}{\rho_i T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \rho x_i \bar{L} \right) \\
& + \frac{\bar{E}^T}{T} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial t} + (\bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}})(\bar{P}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}) \bar{P} \right) + \frac{\bar{B}^T}{T} \left(\frac{\partial \bar{M}}{\partial t} + (\bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}})(\bar{M}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}) \bar{M} + \omega_M \bar{B} \wedge \bar{M} \right)
\end{aligned} \quad (I-56)$$

Dans cette expression nous avons introduit le vecteur \bar{Y}_i pour montrer que cela était faisable, car cette méthode sera utilisée en Part 3 (ce qui permettra de préciser \bar{Y}_i).

12 Applications du deuxième principe de la thermodynamique

Le premier point à vérifier dans le cas de l'application du 2^{ème} principe de la thermodynamique est l'invariance thermodynamique de P_{VE} . Tout d'abord, par comparaison avec l'équation (I-10), nous définissons une vitesse d'ensemble du fluide \bar{w} basée sur une moyenne différente de celle ayant servi à définir \bar{u} , donc nous avons toujours :

$$\bar{u}_i = \bar{w} + \frac{\bar{I}_i}{\chi_i} \quad (I-57)$$

Où χ_i est une quantité de matière (nombre de moles ou masse) par unité de volume, et \bar{I}_i un flux de diffusion en quantité de matière i traversant l'unité de surface par unité de temps. Comme par hypothèse $\bar{w} \neq \bar{u}$, nous obtenons à l'aide de (I-10) et de (I-57), :

$$\frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} = \bar{w} - \bar{u} + \frac{\bar{I}_i}{\chi_i} \quad (I-58)$$

Nous pouvons maintenant reporter l'expression (I-58) dans celle de la production volumique d'entropie due aux phénomènes diffusionnels, dans P_{VE} donnée par (I-56) :

$$\sum_{i=1}^n (\bar{w} - \bar{u} + \frac{\bar{I}_i}{\chi_i})^T \left(\frac{\bar{Y}_i}{T} \wedge \bar{J}_i + \rho x_i \alpha_i \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) + \frac{\rho x_i \gamma_i H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{\rho x_i}{\rho_i T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \rho x_i \bar{L} \right) \quad (I-59)$$

Il n'est pas nécessaire, dans la parenthèse, de remplacer \bar{J}_i par son expression car cela ne change rien au résultat. Dans l'équation (I-59), le terme en facteur de $\bar{w} - \bar{u}$ doit être nul pour que la production volumique d'entropie soit un invariant thermodynamique (avoir la même forme mathématique quelque soit la définition utilisée pour la vitesse moyenne de l'ensemble des molécules) :

$$\sum_{i=1}^n (\bar{w} - \bar{u})^T \left(\frac{\bar{Y}_i}{T} \wedge \bar{J}_i + \rho x_i \alpha_i \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) + \frac{\rho x_i \gamma_i H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{\rho x_i}{\rho_i T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \rho x_i \bar{L} \right) = 0 \quad (I-60)$$

Quelque soit $\bar{w} - \bar{u}$. Donc que, avec (I-4) et en posant $\gamma H = \sum_{i=1}^n x_i \gamma_i H_i$, nous devons avoir :

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{Y}_i}{T} \wedge \bar{J}_i + \rho x_i \alpha_i \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) + \frac{\rho x_i \gamma_i H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{\beta_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \rho x_i \bar{L} \right) = 0 \\
& \rho \bar{L} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{Y}_i}{T} \wedge \bar{J}_i + \rho x_i \alpha_i \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) + \frac{\rho x_i \gamma_i H_i}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{\beta_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) \right) \\
& \rho \bar{L} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{Y}_i}{T} \wedge \bar{J}_i \right) + \rho \alpha_F \left(\frac{\bar{E}}{T} + \frac{\bar{u}}{T} \wedge \bar{B} \right) + \frac{\rho \gamma H}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{1}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \frac{\rho}{T} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j)
\end{aligned} \quad (I-61)$$

Or la relation de GIBBS-DUHEM (fin de section 3) impose $\sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) = 0$, donc :

$$\rho \vec{L} = \rho \alpha_F \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) + \frac{\rho \gamma H}{T^2} \overrightarrow{grad}(T) - \frac{1}{T} \overrightarrow{grad}(P) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\vec{Y}_i}{T} \wedge \vec{J}_i \right) \quad (I-62)$$

Finalement, la production volumique d'entropie due aux phénomènes diffusionnels s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \left(\rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) + \frac{\rho x_i (\gamma_i H_i - \gamma H)}{T^2} \overrightarrow{grad}(T) + \frac{x_i - \beta_i}{T} \overrightarrow{grad}(P) - \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) + \frac{\vec{Y}_i}{T} \wedge \vec{J}_i - x_i \sum_{j=1}^n \left(\frac{\vec{Y}_j}{T} \wedge \vec{J}_j \right) \right) \\ & = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i T} \left(\rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \frac{\rho x_i (\gamma_i H_i - \gamma H)}{T} \overrightarrow{grad}(T) + (x_i - \beta_i) \overrightarrow{grad}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i - x_i \sum_{j=1}^n (\vec{Y}_j \wedge \vec{J}_j) \right) \end{aligned} \right] \quad (I-63)$$

C'est un produit scalaire, or le 2^{ème} principe de la thermodynamique dit que chaque produit scalaire doit être positif ou nul et structurellement maximum par hypothèse, dans le cas du constituant i le flux massique \vec{J}_i doit être proportionnel au terme entre parenthèse de (I-63). Compte tenu de (I-11), (I-60) et (I-61), nous écrivons, où λ_i a la dimension d'un temps :

$$\vec{J}_i = \lambda_i \left(\rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \frac{\rho x_i (\gamma_i H_i - \gamma H)}{T} \overrightarrow{grad}(T) + (x_i - \beta_i) \overrightarrow{grad}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i - x_i \sum_{j=1}^n (\vec{Y}_j \wedge \vec{J}_j) \right) \quad (I-64)$$

Dans cette expression, nous voyons apparaître l'effet SORÉ (thermodiffusion), la barodiffusion et l'influence des phénomènes électromagnétiques, en plus des gradients de concentration [26], [31]. La structure de l'équation (I-64) est $\vec{J}_i = \lambda_i N_i^*$, où $\sum_{i=1}^n N_i^* = 0$ du fait de l'invariance thermodynamique. Donc $N_n^* = -\sum_{i=1}^{n-1} N_i^*$ doit être associé à (I-11), $\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = 0 = \sum_{i=1}^n \lambda_i N_i^* = \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i N_i^* - \lambda_n \sum_{i=1}^{n-1} N_i^*$. Or dans $\sum_{i=1}^{n-1} (\lambda_i - \lambda_n) N_i^* = 0$, les $n - 1$ valeurs de N_i^* peuvent être quelconques, donc $\lambda_i = \lambda_n = \lambda \forall i$.

Les termes \vec{Y}_i introduisent des non linéarités qui rendent plus complexe le calcul des flux de diffusion. Dans la section 13 (Conclusions et perspectives) nous présentons des équations, de (I-70) à (I-72), qui permettent cette résolution si une certaine matrice carrée est inversible. Dans le cas le plus simple, si la diffusion reste linéaire pour tous les constituants, nous posons $\vec{Y}_i = 0 \forall i$. Bien entendu, seuls des résultats expérimentaux concordants peuvent rendre cette simplification admissible.

En ce qui concerne la production volumique d'entropie due au flux de chaleur (conduction et diffusion) s'écrivant $-(\vec{q}_c^T + \sum_{i=1}^n \gamma_i H_i \vec{J}_i^T) \overrightarrow{grad}(T)$, l'hypothèse du maximum du produit scalaire donne :

$$\vec{q}_c = -\lambda_c \overrightarrow{grad}(T) - \sum_{i=1}^n \gamma_i H_i \vec{J}_i = -\lambda_c \overrightarrow{grad}(T) - \sum_{i=1}^n (\gamma_i H_i - \gamma H) \vec{J}_i \quad (I-65)$$

Le premier terme de (I-65) est la loi de FOURIER. Les autres sont liés aux flux de diffusion et $-\sum_{i=1}^n \lambda \rho x_i \frac{(\gamma_i H_i - \gamma H)^2}{T} \overrightarrow{grad}(T)$ correspond à l'effet DUFOUR. Rappelons que l'existence ou non de ce terme sera discutée en conclusion de la Part 3.

L'hypothèse du maximum du produit scalaire $\vec{C}_E^T \left(\frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u}}{T} \wedge \vec{B} \right) = \frac{\vec{C}_E^T}{T} (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B})$ impose :

$$\vec{C}_E = \lambda_{EM} (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \quad (I-66)$$

Où λ_{EM} est la conductivité électrique du fluide. Le terme $\lambda_{EM}(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B})$ correspond à la loi d'OHM, et :

$$\vec{C}_E^T(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) = \frac{\vec{C}_E^T \vec{C}_E}{\lambda_{EM}} \quad (I-67)$$

$\frac{\vec{C}_E^T \vec{C}_E}{\lambda_{EM}}$ est l'effet JOULE, c'est-à-dire la puissance électromagnétique perdue et transformée en chaleur. Les expressions (I-66) et (I-67) sont présentées dans [15] et [16]. Par contre, nous n'avons pas utilisé les autres équations de la magnétohydrodynamique, car elles se déduisent de (I-66) et des équations de MAXWELL. Nous remarquons que cet effet JOULE est dû au courant électrique par conduction à l'intérieur du fluide, et non à la diffusion des ions. Cependant, l'équation (I-63) fait apparaître la production volumique d'entropie $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i}{T \lambda \rho x_i}$ (comme pour tous les produits scalaires de P_{VE}), ce qui inclut $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{T} (\alpha_i - \alpha_F)(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B})$. De plus, dans (I-64) nous voyons l'influence de $\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}$ sur \vec{J}_i .

Suivant la même méthode, les deux derniers produits scalaires de (I-56) donnent l'évolution des vecteurs polarisation, \vec{P} , et aimantation, \vec{M} :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{P}) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u})\vec{P} &= \lambda_P \vec{E} \\ \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + (\vec{u}^T \overrightarrow{grad})(\vec{M}) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{u})\vec{M} + \omega_M \vec{B} \wedge \vec{M} &= \lambda_M \vec{B} \end{aligned} \right\} \quad (I-68)$$

Les deux équations ci-dessus ressemblent beaucoup (en un peu plus compliquées) aux équations d'évolutions de \vec{P} et \vec{M} données par [11] et [32] pour \vec{P} . Par contre, C. VASSALLO [9] propose une loi de variation de la polarisation faisant apparaître $\frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$ en plus de $\frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$, \vec{P} et \vec{E} , alors qu'il présente la même expression que les auteurs cités ci-dessus pour l'aimantation. Attention, nous constatons que les moments électrique et magnétique, \vec{P} , \vec{M} , dépendent du choix de la vitesse d'ensemble du fluide (ici \vec{u}).

Les deux expressions (I-68) s'écrivent aussi :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \left(\overrightarrow{grad}^T (\vec{u} \vec{P}^T) \right)^T &= \lambda_P \vec{E} \\ \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + \left(\overrightarrow{grad}^T (\vec{u} \vec{M}^T) \right)^T &= \lambda_M \vec{B} + \omega_M \vec{M} \wedge \vec{B} \end{aligned} \right\} \quad (I-69)$$

Le cas du produit scalaire des deux matrices $\vec{\tau} \circ \vec{D}$ est plus complexe, car il faut faire appel au théorème de CAYLEY-HAMILTON. Nous aborderons ce cas en Part 3. Le lecteur pourra trouver dans [5] les démonstrations et analyses concernant différents comportements rhéologiques.

13 Conclusions et perspectives

Nous avons comme objectif de démontrer certaines lois de la physique et de la physico-chimie, dans le cas de mélanges fluides continus. Pour cela, nous avons reformulé les deux principes de la

thermodynamique. Plus particulièrement, selon le deuxième principe, la production volumique d'entropie doit se présenter sous la forme d'une somme de produits de scalaires, de produits scalaires de vecteurs et de produits scalaires de matrices, chacun étant invariant au sens de la thermodynamique. Avec le deuxième principe de la thermodynamique tel que proposé en section 11, et compte tenu de l'indépendance de ces produits entre eux, ils doivent tous être structurellement maximum. Ainsi, les vecteurs correspondants doivent être colinéaires (section 12). C'est ainsi que nous avons démontré certaines lois y compris en électromagnétisme (I-69). Pour réaliser ceci, nous avons ajouté à la production volumique d'entropie des termes nuls, mais qui font apparaître certains couplages.

Le résultat de la méthode conduit à :

- L'équation (I-64) donnant l'expression du flux de diffusion par constituant, comprenant l'influence des gradients de concentration et de pression, ainsi que de la force électromagnétique,
- L'équation (I-65) indiquant l'effet du gradient de température sur la conduction de la chaleur,
- La loi d'OHM (I-66) définissant le courant de conduction, du au déplacement autre que le transport par le fluide des électrons libres (et autre que celui du aux ions),
- Les deux équations (I-69) fournissant l'évolution des vecteurs polarisation et aimantation.

Notons que les dégradations d'énergie par les chocs (élastiques ou non) entre molécules sont incluses dans le travail des forces s'exerçant sur l'ensemble du mélange fluide. En effet, les forces dues aux chocs entre molécules peuvent être décomposées en deux parties : d'une part des forces appliquées sur chaque constituant dont la somme sur tous les constituants est nulle, et d'autre part des forces incluses dans celles présentées en section 6, principalement dans les contraintes mécaniques (rhéologiques). Celles dont la somme sur tous les constituants du mélange est nulle ne peuvent pas apparaître équation (I-32). Par contre, elles se trouveront dans l'équation (II-61) en Part 2, correspondant au bilan de quantité de mouvement pour un constituant donné.

Les relations donnant les flux de diffusion des constituants et de la conduction de la chaleur sont connues, mais sont démontrées ici sans linéarisation locale. Elles permettront, en Part 3, de retrouver l'équation de STEPHAN – MAXWELL [33] [34] sans passer par l'équation de BOLTZMANN [35] [36] et sans utiliser la méthode de CHAPMAN-ENSKOG [37] [38]. De même, nous pouvons retrouver les lois de ONSAGER [39] [40], comme nous le verrons en Part 3.

L'existence de $\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$ dans l'équation (I-64) rend le calcul du flux de diffusion \vec{J}_i complexe. Cette résolution nécessite la définition de l'opérateur $\overline{\text{mat}}$ permettant de construire une matrice antisymétrique à partir d'un vecteur tel que $\overline{\text{mat}}(\vec{Y}_i)\vec{J}_i = \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$. La relation (I-64) devient alors :

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_i &= \lambda(\overline{\text{mat}}(\vec{Y}_i)\vec{J}_i - x_i \sum_{j=1}^n \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_j)\vec{J}_j) + \vec{N}_i \\ \vec{N}_i &= \lambda \left(\rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \frac{\rho x_i (\gamma_i H_i - \gamma H)}{T} \overline{\text{grad}}(T) + (x_i - \beta_i) \overline{\text{grad}}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overline{\text{grad}}(x_j) \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-70})$$

Ce qui s'écrit, avec $\vec{\delta}$ la matrice unité de KRONECKER :

$$\left(\vec{\delta} - \lambda \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_i) \right) \vec{J}_i + \sum_{j=1}^n \lambda x_i \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_j) \vec{J}_j = \vec{N}_i \quad (\text{I-71})$$

Rappelons que $\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = 0$ (I-11), et donc qu'il reste donc $n - 1$ relations (I-71) indépendantes et qu'en conséquence une d'entre elles s'exprime en fonction des autres, les $n - 1$ premières par convention. Pour rendre compte de ces $n - 1$ relations (I-71), nous posons $\vec{J}^T = (\vec{J}_1^T \dots \vec{J}_{n-1}^T)$, $\vec{L} = \begin{pmatrix} \bar{\delta} - \lambda \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_1) & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\delta} - \lambda \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_{n-1}) \end{pmatrix}$, $\vec{M} = \begin{pmatrix} \lambda x_1 \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_1) & \dots & \lambda x_1 \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_{n-1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda x_{n-1} \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_1) & \dots & \lambda x_{n-1} \overline{\text{mat}}(\vec{Y}_{n-1}) \end{pmatrix}$ et $\vec{N}^T = (\vec{N}_1^T \dots \vec{N}_{n-1}^T)$, ce qui donne :

$$\left. \begin{aligned} (\vec{L} + \vec{M})\vec{J} &= \vec{N} \\ \vec{J} &= (\vec{L} + \vec{M})^{-1}\vec{N} \\ \vec{J}_n &= -\sum_{i=1}^n \vec{J}_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-72})$$

Pour autant que $\vec{L} + \vec{M}$ soit inversible (matrice $3(n - 1) \times 3(n - 1)$). Nous constatons que (I-72) est une équation non linéaire si \vec{Y}_i s'exprime en fonction des gradients de température, de pression et/ou de composition. Ce fait justifie *a posteriori* l'introduction de $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i) = 0$ en section 11 (I-56). En perspective, la relation (I-72) pourrait prendre en compte d'éventuels effets non linéaires, en lien avec de futures recherches sur cette non linéarité de (I-64). Nous en proposerons un calcul en Part 3.

En conclusion, nous pensons que la méthode proposée, consistant à ajouter des termes de couplage à auto compensation choisis à la production volumique d'entropie, est susceptible de conduire à la démonstration de diverses lois de la physique, à l'aide du deuxième principe de la thermodynamique, tel qu'exprimé section 11 avec l'hypothèse du maximum structurel. Cette hypothèse n'est pas contradictoire avec le fait que dans un état stationnaire de non-équilibre la production d'entropie puisse prendre une valeur minimale [30]. En effet, l'hypothèse du maximum dit simplement que la production volumique d'entropie peut être présentée comme une somme de carrés (produit scalaire maximum), ce qui ne préjuge en rien de la valeur de ces carrés (qui peut être minimum pour certains d'entre eux pris séparément). De plus, comme nous l'avons vu, cette méthode ouvre de nombreuses possibilités de recherches. Il conviendrait, en particulier, d'approfondir l'écriture des forces dipolaires.

Une autre perspective serait d'écrire le bilan des forces s'exerçant sur un constituant donné, en s'appuyant sur une description moléculaire des phénomènes, sans pour autant choisir une distribution des vitesses des particules. Une telle technique avait été proposée par Francis FER [17]. Ce travail sera développé en Part 2, où nous ferons apparaître et discuterons les forces d'interaction moléculaire dans le cas quelconque. En Part 3 nous montrerons tout l'intérêt, et toute l'importance, du deuxième principe de la thermodynamique proposé en section 11, ainsi que du postulat énoncé avant (I-55).

Le fait de se placer dans le cadre d'un repère inertiel généralisé peu paraître restrictif, cependant certains chercheurs ont déjà déterminé par le passé les modifications à apporter aux lois de la dynamique des fluides lorsque l'on se place dans un repère quelconque [41].

Références

1. Michel FEIDT « Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés », Lavoisier Ed., Tec & Doc,
2. Sybren Ruurds De GROOT, Peter MAZUR « Non-equilibrium thermodynamics », Dover publications, 1984
3. Jean SALENCON « Mécanique des milieux continus, Tome 1, Concepts généraux », Editions de l'Ecole Polytechnique, septembre 2007
4. Jean GARRIGUES « Fondements de la mécanique des milieux continus », Hermès Science Publications, 2007
5. Gérard GONTIER « Mécanique des milieux déformables, Principes et théorème généraux », Dunod Paris, 1969
6. L. LANDAU et E. LIFCHITZ « Mécanique des fluides », Editions MIR, Moscou, 1971
7. Francis HALBWACHS « Théorie relativiste des fluides à spin », Gauthier-Villars, Paris 1960
8. Henri ARZELIES « Fluides relativistes - Principes généraux, équations fondamentales », Masson Ed., Paris, 1971
9. C. VASSALLO « Electromagnétisme classique dans la matière », Dunod, Paris 1980
10. H. FRÖHLICH « Theory of dielectrics, dielectric constant and dielectric loss », Oxford, Clarendon press, 1958
11. M. BERTIN, J.P. FAROUX et J. RENAULT « Electromagnétisme 4 : Milieux diélectriques et milieux aimantés », Dunod Université Ed., Gauthier-Villars, Paris, 1984
12. Roland COELHO « Fundamental studies in engineering I, Physics of dielectrics for the engineer », Elsevier, 1979
13. L. LANDAU et E. LIFCHITZ « Physique théorique, tome VIII : Electrodynamique des milieux continus », éditions MIR, Moscou, 1969
14. L. LANDAU et E. LIFCHITZ « Physique théorique – Théorie des champs », Editions MIR, Moscou, 1989
15. Thomas GOMEZ, cours de « Magnétohydrodynamique ; Approche optimale et couplage multiphysique », Institut Jean Le Rond d'ALEMBERT, Université Pierre et Marie CURIE, Saint Cyr l'Ecole, 2014
16. Michaël BERHANU, thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure « Magnétohydrodynamique turbulente dans les métaux liquides », Université Pierre et Marie CURIE, 2008
17. Francis FER « Thermodynamique macroscopique, tomes I et II », Gordon and Breach, London, 1971
18. Emile DURAND « Electrostatique et Magnétostatique », Masson, Paris, 1953
19. A.D. POLYANIN « Handbook of linear partial differential equations for engineers and scientists », Chapman & Hall, CRC Press, Boca Raton (2002)
20. Christoph SCHILLER « Motion mountain, the free physics textbook. Volume II : Relativity », édition électronique
21. K.T. McDONALD « Answer to question-number-49- Why C for gravitational-waves », American Journal of Physics 65 (1997) p. 591-592
22. V.B. BRAGINSKY, C.M. CAVES, K.S. THORNE « Laboratory experiments to test relativistic gravity », Physical Review D15, 8 (1977) p. 2047-2068

23. A. TARTAGLIA, M.L. RUGGIERO « Gravito-electromagnetism versus electromagnetism », *European Journal of Physics* 25, 2 (2003) p. 203-210
24. P. CHARTIER, M. GROSS et K.S. SPIEGLER « Applications de la thermodynamique du non-équilibre, bases d'énergétique pratique », HERMANN Editeur, 1975
25. George N. HATSOPOULOS, Joseph Henry KEENAN, « Principles of general thermodynamics », John WILEY and sons, 1965, p. 367
26. Seshasai SRINIVASAN, M. Ziad SAGHIR « Thermodiffusion in multicomponent mixtures - thermodynamic, algebraic and neuro-computing models », Springer, 2013, chapter 2 Thermodiffusion models, p. 13
27. Henri POINCARÉ « La science et l'hypothèse », Flammarion, Paris, 1902
28. Albert Einstein, « Zur Elektrodynamik bewegter Körper », *Annalen der Physik*, 322, 10 (1905) 891-921
29. Henri POINCARÉ « L'état actuel et l'avenir de la physique mathématique », *Bulletin des sciences mathématiques*, 28 (1904) 302-324
30. Ilya PROGOGINE « Introduction to thermodynamics of irreversible processes », Dunod Ed., 1968
31. Sybren Ruurds De GROOT « Sur la thermodynamique de quelques processus irréversibles – II Diffusion thermique et phénomènes connexes », *Le journal de physique et le radium*, 8, 8 (1947) p. 193-200
32. Vera V. DANIEL « Dielectric relaxation », Academic press, London & New York, 1967
33. Josef STEFAN « Über das gleichgewicht und bewegung, insbesondere die diffusion von gemischen », *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien, 2te abteilung a* 63 (1871) 63-124
34. James Clerk MAXWELL « On the dynamical theory of gases », *The scientific papers of J.C. MAXWELL*, 2 (1965) 26-78
35. Ludwig BOLTZMANN « Leçons sur la théorie des gaz – Part 1 », Gauthier-Villars, Paris, 1902
36. Ludwig BOLTZMANN « Leçons sur la théorie des gaz – Part 2 », Gauthier-Villars, Paris, 1905
37. David ENSKOG, « Kinetische theorie der vorgänge in mässig verdünnten gasen », Uppsala University, 1917
38. Sydney CHAPMAN, Thomas George COWLING « The mathematical theory of non-uniform gases », Cambridge University Press, New York, 1939
39. Lars ONSAGER « Reciprocal relations in irreversible thermodynamics I », *Physical review*, 37, 2 (1931) 405-426
40. Lars ONSAGER « Reciprocal relations in irreversible thermodynamics II », *Physical review*, 38 (1931) 2265-2279
41. J.E. VERSCHAFFELT « Sur l'écoulement relatif d'un fluide », *Le journal de physique et Le radium*, Tome 17, N°4, Avril 1956, p. 313-319