

# Dynamique des mélanges fluides continus

## Part 2 : bilans de quantité de mouvement, d'énergie et d'entropie par constituant

C. FONTEIX, M. FEIDT, M. CAMARGO

Lorraine University, France

### Abstract :

This paper is the continuation of Part 1, which is devoted to fluid dynamics in the most general case possible. Its main objective is to establish energy and momentum balances for each component independently, in the case of fluid mixtures that can be assimilated to a continuous medium. To do this, we need to define a suitable methodology that consists in determining each effect on each component using a kinetic fluid theory proposed by Francis FER [1]. According to a new postulate, the different energy balances must be written independently for each constituent. The sum of each energy balance for all components gives the corresponding fluid balance. This leads us to the entropy balance per constituent, and thus to its production. The interest of this approach is to introduce naturally the molecular interaction forces in the most general case.

### Résumé

Le présent papier est la suite de la Part 1. Il est consacré à la dynamique des fluides dans le cas le plus général possible. Son objectif principal est d'établir les bilans d'énergie et de quantité de mouvement pour chaque constituant indépendamment, dans le cas de mélanges fluides assimilables à un milieu continu. Pour cela, nous devons définir une méthodologie adaptée qui consiste à déterminer chaque effet sur chaque constituant à l'aide d'une théorie cinétique des fluides proposée par Francis FER [1]. Selon un nouveau postulat, les différents bilans d'énergie doivent s'écrire indépendamment pour chaque constituant. La somme de chaque bilan d'énergie pour tous les constituants donne le bilan correspondant du fluide. Ceci nous conduit au bilan d'entropie par constituant, et donc à sa production. L'intérêt de cette démarche est d'introduire naturellement les forces d'interaction moléculaire dans le cas le plus général.

### 1 Introduction et nouveau postulat

Le présent papier est le deuxième d'un ensemble de trois. 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. Pour cela, nous devons discuter des forces d'interactions entre molécules dans le cas général de collisions quelconques dans cette Part 2. En Part 1, nous avons présenté les différents bilans d'énergie (cinétique, interne, électromagnétique et potentielle de gravitation) pour un mélange fluide continu. Nous en avons déduit le bilan d'entropie et donc sa production volumique (densité volumique du flux de production d'entropie), ce qui a permis la démonstration de certaines lois physiques à l'aide du

deuxième principe de la thermodynamique. La procédure utilisée, qui consiste à retrancher les bilans d'énergie cinétique, électromagnétique et potentielle de gravitation à celui d'énergie totale, a conduit au bilan d'énergie interne puis au bilan d'entropie. C'est cette même procédure que nous appliquerons pour chaque constituant. Cependant, ceci nécessite la prise en compte d'un nouveau postulat : **« Les bilans de chaque type d'énergie, pour un constituant donné, peuvent être écrits indépendamment, et la somme des mêmes bilans d'énergie pour tous les constituants est le bilan de cette énergie pour le mélange fluide continu. Il en est de même pour les bilans d'entropie et de quantité de mouvement. »**

Le postulat présenté ci-dessus peut paraître hypothétique, mais il est très vraisemblable si l'on envisage les choses sous l'angle du Génie des Procédés. En effet, la force s'exerçant sur un volume élémentaire représentatif de fluide est la somme des forces s'exerçant sur chaque constituant. Cela signifie que 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 Part1, principalement dans les contraintes rhéologiques. Les premières sont notées  $\vec{F}_{1i}$  équation (II-61) pour le constituant  $i$ , et seront détaillées en Part 3. Par ailleurs, la quantité volumique de mouvement d'un mélange fluide est parfaitement définie en dynamique des fluides. Le bilan de cette quantité est bien connue pour un mélange fluide continu (voir Part 1). Cette quantité étant la somme des grandeurs correspondantes de chaque constituant, il est logique de penser qu'il en est de même pour les bilans correspondants (la production de quantité de mouvement étant une force). Il en est de même pour l'énergie, qui suit les mêmes règles. Cela signifie que les effets d'interaction entre constituants, se trouvant dans un bilan d'énergie particulière par constituant, s'éliminent lors de la sommation de ces bilans d'énergie pour tous les constituants, ou sont inclus dans les effets classiques apparaissant dans un mélange fluide continu. Nous admettons donc que l'entropie, qui a la dimension d'une énergie par unité de température, n'échappe pas à ce postulat.

De plus, le bilan d'énergie cinétique par constituant est déduit du bilan de quantité de mouvement correspondant. L'écriture de ce dernier nécessite la détermination de chaque effet sur chaque constituant à l'aide de la théorie cinétique des fluides telle que définie par Francis FER [1]. Dans ce papier nous appelons théorie cinétique des fluides celle qui ne présuppose, ni utilise, aucune distribution statistique. En effet, F. FER [1] écrit : *« L'obtention d'équations de mécanique macroscopique exigerait donc, pour se prononcer en toute certitude, de passer par la mécanique (non statistique d'ailleurs) des corpuscules, et d'effectuer ensuite des moyennes précises. »*

Depuis 1866-1877, la théorie cinétique des gaz utilise une hypothèse de distribution statistique des vitesses [2] [3]. Mais elle se place dans le cas d'un gaz sans mouvement d'ensemble ni diffusion, ou à un seul constituant. Nous présentons ici une théorie cinétique des fluides multi-composants sans hypothèse de distribution (distributions non symétriques). Son intérêt est de servir d'aide à l'élaboration et la définition de forces qui, entre autres, s'exercent sur chaque constituant. Pour cela, nous appliquerons un principe d'incertitude simplifié, qui dit que lorsque l'on connaît la vitesse d'une molécule, on ne peut pas savoir précisément où elle se trouve à l'intérieur d'un Volume Élémentaire Représentatif de fluide (VER). Paul LANGEVIN [4] écrivait : *« L'expérience nous apprend alors qu'il n'est pas possible de connaître avec*

*précision à la fois la position et la vitesse d'un corpuscule, en vue de la prévision de son mouvement ultérieur.* » Cependant, la théorie développée ici, bien qu'utile, ne sera pas directement à la source de l'élaboration des équations de la dynamique des fluides. Globalement, nous préférons rester dans un raisonnement purement macroscopique.

Rappelons que le volume élémentaire représentatif de fluide (VER) doit comprendre de plusieurs milliers à plusieurs dizaines de milliers de molécules. Ainsi, la valeur locale, au centre du VER, d'une certaine grandeur, sera la moyenne sur toutes les molécules situées à l'intérieur du VER. Cette façon de faire est donc parfaitement conforme à ce que préconisait F. FER [1]. Nous pouvons ainsi définir la probabilité qu'a une molécule de traverser une surface donnée.

A l'échelle macroscopique, toute molécule sera considérée comme un point matériel. Un point matériel est un être mathématique imaginaire (qui n'existe pas dans la nature), c'est un point sans dimension, mais doté d'une masse  $m$  et éventuellement d'une charge électrique. De ce fait il peut subir des forces qui produisent son déplacement dans un repère inertiel  $R$ . Cette notion peut être utilisée pour un objet réel si sa taille est à une échelle très petite par rapport à son environnement, et c'est justement le cas d'une molécule. Il s'agit donc là d'une approximation acceptable à l'échelle macroscopique. Notons qu'un électron libre est considéré comme ayant une masse nulle.

Nous n'étudierons pas les collisions entre molécules, sauf en cas de réaction chimique. En effet, une collision entre deux molécules ne modifie ni la quantité de mouvement, ni l'énergie, de l'ensemble des molécules du volume élémentaire représentatif de fluide. Seule la distribution des vitesses des molécules est influencée par ces chocs, distribution que nous ne cherchons pas à connaître. Cela impose donc que les distances de déplacement des molécules que nous envisagerons dans cette théorie cinétique des fluides multi-composants soit petites devant leur libre parcours moyen.

## 2 Probabilité qu'une molécule traverse un élément de surface

Soit un petit élément de volume (un VER de dimension 3)  $\delta V$  limité par une surface fermée  $\delta S$ , dont un élément de surface  $\vec{dS}$  infiniment petit, et faisant partie de  $\delta S$ .  $\|\vec{dS}\|$  est la valeur de l'élément de surface, et ce vecteur  $\vec{dS}$  est orthogonal à cet élément de surface et sortant de  $\delta V$ .

Soit la  $k^{ième}$  molécule de type  $i$  à l'intérieur de  $\delta V$ . Comme précisé plus haut, toutes les molécules sont approximées par des points matériels. Attention, nous ne présentons pas ici un modèle cinématique (bien que l'on puisse utiliser des résultats de la cinématique), et l'usage veut que ce type de modèle prenne le nom de cinétique des fluides (comme celle de BOLTZMANN, pour ne pas confondre avec les cinématiques de LAGRANGE et d'EULER). Toutes les molécules de type  $i$  ont la même masse  $m_i$ . Le nombre de molécules de type  $i$  à l'intérieur de  $\delta V$  est  $K_i$ . Le nombre d'espèces est  $n$ , donc :

$$N = \sum_{i=1}^n K_i \quad (II-1)$$

Où  $N$  est le nombre total de molécules dans  $\delta V$ .

Le vecteur vitesse de la  $k^{i\text{ème}}$  molécule de type  $i$  est  $\vec{u}_{ik}$ . Pendant un temps  $dt$  infiniment petit, cette molécule se déplace dans  $\delta V$  de  $dt\vec{u}_{ik}$  (distance supposée petite devant le libre parcours moyen de la molécule), et sa « probabilité » de traverser  $\vec{dS}$  est :

$$p_{ik} = \frac{dt\vec{u}_{ik}^T \vec{dS}}{\delta V} \quad (\text{II-2})$$

Attention,  $p_{ik}$  peut avoir un signe positif ou négatif indiquant le sens de la traversée de  $\vec{dS}$ . Nous considérerons que seules les molécules pour lesquelles  $1 > p_{ik} > 0$  nous intéressent, étant initialement dans  $\delta V$  ( $\vec{dS}$  : vecteur sortant du volume  $\delta V$ ). L'intervalle de temps est noté  $dt$  et non  $\delta t$  car il est infiniment petit, c'est-à-dire que la longueur du vecteur  $dt\vec{u}_{ik}$  est petit devant les dimensions de  $\delta V$  (vecteur inclus dans  $\delta V$ ).

Attention,  $p_{ik}$  est une probabilité individuelle, s'appliquant à une molécule, et une seule, de  $\delta V$ , et :

$$\sum_{k=1}^{K_i} p_{ik} \neq 1 \quad (\text{II-3})$$

Par ailleurs  $p_{ik}$  est un produit scalaire, dont chaque vecteur varie de la même façon lors d'un changement de repère inertiel (même matrice de transition orthonormée). C'est donc un invariant cinématique (grandeur dont la valeur est indépendante du repère choisi). En effet, un changement de repère inertiel modifie la vitesse d'une molécule, mais aussi celle de déplacement de la surface sans modifier la vitesse relative de la molécule par rapport à la surface.

### 3 Masses et flux de masse

La masse volumique moyenne locale du fluide est notée  $\rho$ , et la masse totale dans l'élément de volume est  $\rho\delta V$ . Cette masse est un invariant cinématique, donc c'est également le cas de  $\rho$ . La masse de constituant  $i$  est égale à  $\rho x_i \delta V$  où  $x_i$  est le titre massique de  $i$ , c'est-à-dire la masse de  $i$  sur la masse totale de fluide. Ainsi :

$$\left. \begin{aligned} \rho x_i \delta V &= \sum_{k=1}^{K_i} m_i = K_i m_i \\ \rho \delta V &= \sum_{i=1}^n (\rho x_i \delta V) = \rho \delta V \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n (K_i m_i) \\ \sum_{i=1}^n x_i &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-4})$$

La masse moléculaire  $m_i$  est un invariant cinématique, tout comme le nombre de molécules de constituant  $i$  dans  $\delta V$ ,  $K_i$ . Ceci impose que le titre massique  $x_i$  soit également un invariant cinématique.

Le flux de masse de  $i$  à travers la surface  $\vec{dS}$  pendant  $dt$  est :

$$\sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} = \sum_{k=1}^{K_i} m_i \frac{dt\vec{dS}^T}{\delta V} \vec{u}_{ik} = \frac{dt\vec{dS}^T}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik} = \frac{dt\vec{dS}^T}{\delta V} m_i \sum_{k=1}^{K_i} \vec{u}_{ik} \quad (\text{II-5})$$

Où  $m_i \vec{u}_{ik}$  est la quantité de mouvement de la  $k^{i\text{ème}}$  molécule de constituant  $i$  dans  $\delta V$ , et  $\sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}$  la quantité de mouvement de toutes les molécules de  $i$  dans  $\delta V$ . Or nous notons cette quantité de

mouvement  $\rho_i x_i \vec{u}_i \delta V$ , où  $\vec{u}_i$  est le vecteur vitesse du barycentre des molécules de  $i$ . Ici  $\rho_i x_i \vec{u}_i$  est une quantité de mouvement par unité de volume (ayant la même unité qu'un flux de masse), c'est-à-dire une densité volumique de quantité de mouvement. Nous avons donc :

$$\left. \begin{aligned} \rho x_i \vec{u}_i \delta V &= \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik} \\ \sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} &= dt d\vec{S}^T (\rho x_i \vec{u}_i) \end{aligned} \right] \quad (II-6)$$

La quantité de mouvement totale du fluide est :

$$\left. \begin{aligned} \rho \vec{u} \delta V &= \sum_{i=1}^n (\rho x_i \vec{u}_i \delta V) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik} \\ \vec{u} &= \sum_{i=1}^n (x_i \vec{u}_i) \end{aligned} \right] \quad (II-7)$$

Où  $\vec{u}$  est le vecteur vitesse moyenne locale du fluide. Il s'agit d'une moyenne pondérée par les masses (définie par la somme des quantités de mouvement divisée par la masse totale).

Nous pouvons maintenant déterminer l'écart entre la vitesse moyenne du constituant  $i$  et la vitesse moyenne du fluide dans son ensemble, sous la forme :

$$\rho x_i \vec{u}_i \delta V - \rho x_i \delta V \vec{u} = \rho x_i (\vec{u}_i - \vec{u}) \delta V = \vec{J}_i \delta V = \sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_{ik} - \vec{u}) \quad (II-8)$$

Grâce à (II-4) et (II-6). Le vecteur  $\vec{J}_i$  est le flux massique de diffusion du constituant  $i$ , qui s'écrit :

$$\vec{J}_i = \rho x_i (\vec{u}_i - \vec{u}) \quad (II-9)$$

Dans la théorie cinétique classique des gaz, la vitesse des molécules suit une loi de distribution Gaussienne centrée. Ici, la moyenne barycentrique spatiale des vitesses de fluctuation n'est pas nulle. En effet, elle inclue le phénomène de diffusion, et il ne s'agit donc pas d'une simple agitation Brownienne. Pourtant le phénomène est le même, mais la fonction de distribution est déformée ; elle n'est pas symétrique par rapport à 0 (pour chaque constituant  $i$ ). Nous ne chercherons pas à la déterminer, et nous nous contenterons d'effectuer des moyennes ou des sommes, conformément à ce que préconisait F. FER [1]. En premier lieu nous devons remarquer que l'équation (II-9) conduit à :

$$\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = \sum_{i=1}^n \rho x_i (\vec{u}_i - \vec{u}) = \rho \vec{u} - \rho \vec{u} = 0 \quad (II-10)$$

Nous pouvons maintenant définir une vitesse  $\vec{u}_{ik}^\delta$  correspondant à l'agitation Brownienne pour la  $k^{\text{ième}}$  molécule de constituant  $i$  dans  $\delta V$ , à l'aide de (II-9) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{u}_{ik}^\delta &= \vec{u}_{ik} - \vec{u}_i = \vec{u}_{ik} - \vec{u} - \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \\ \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^\delta &= \sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_{ik} - \vec{u}_i) = \rho x_i \vec{u}_i \delta V - K_i m_i \vec{u}_i = \rho x_i \vec{u}_i \delta V - \rho x_i \delta V \vec{u}_i = 0 \end{aligned} \right] \quad (II-11)$$

Ainsi, pour le constituant  $i$ , la moyenne pondérée de  $\vec{u}_{ik}^\delta$  est nulle. Cette vitesse se comporte donc bien comme le résultat d'une agitation Brownienne. C'est donc une vitesse relevant de la thermodynamique. Mais n'oublions pas que le flux de diffusion  $\vec{J}_i$  aussi est un effet thermodynamique.

#### 4 Flux de quantité de mouvement

Compte tenu de ce que nous avons vu plus haut, nous pouvons exprimer le flux de quantité de mouvement traversant  $\vec{dS}$  pendant  $dt$ , pour le constituant  $i$  :

$$\sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} \vec{u}_{ik} = \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik} \frac{dt \vec{u}_{ik}^T \vec{dS}}{\delta V} = \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik} \vec{u}_{ik}^T \frac{dt \vec{dS}}{\delta V} \quad (\text{II-12})$$

En utilisant (II-6) et (II-11), nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} \vec{u}_{ik} &= \sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_i + \vec{u}_{ik}^\delta) \vec{u}_{ik}^T \frac{dt \vec{dS}}{\delta V} \\ \sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} \vec{u}_{ik} &= \rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T dt \vec{dS} + \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^\delta (\vec{u}_i + \vec{u}_{ik}^\delta)^T \frac{dt \vec{dS}}{\delta V} \\ \sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} \vec{u}_{ik} &= \rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T dt \vec{dS} + \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^\delta \vec{u}_{ik}^{\delta T} \frac{dt \vec{dS}}{\delta V} \\ \sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} \vec{u}_{ik} &= \left( \rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T + \frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^\delta \vec{u}_{ik}^{\delta T} \right) dt \vec{dS} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-13})$$

Il semble clair que le tenseur flux de quantité de mouvement spécifique du constituant  $i$  est :

$$\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T \quad (\text{II-14})$$

Cette matrice est symétrique, cela correspond bien au principe classique d'interchangeabilité des coordonnées spatiales. Par ailleurs, l'expression (II-14) est utilisée par bien des auteurs [5].

Cependant, la somme de (II-14) sur tous les constituants est, compte tenu de (II-10) :

$$\sum_{i=1}^n (\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T) = \sum_{i=1}^n \left( \rho x_i \vec{u} \vec{u}^T + \vec{u} \vec{J}_i^T + \vec{J}_i \vec{u}^T + \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} \right) = \rho \vec{u} \vec{u}^T + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} \quad (\text{II-15})$$

Le terme  $\frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i}$  semble poser un problème aux auteurs cités plus haut. En effet, il est certain que le flux de quantité de mouvement du mélange fluide est  $\rho \vec{u} \vec{u}^T$ , terme qui apparaît, à la pression près, dans le tenseur densité du flux d'impulsion [6], [7], [8], [9]. Nous pourrions faire l'hypothèse que  $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i}$  doit être inclus dans le tenseur des contraintes de cisaillement  $\vec{\tau}$ . Pourtant, nous verrons qu'il semble que ceci doit être exclu,  $\vec{J}_i$  représentant un phénomène thermodynamique et non rhéologique.

En ce qui concerne la matrice symétrique  $\frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^\delta \vec{u}_{ik}^{\delta T}$ , nous pouvons remarquer que :

$$\vec{u}_{ik}^{\delta T} = ((\vec{u}_{ik}^\delta)_1 \quad (\vec{u}_{ik}^\delta)_2 \quad (\vec{u}_{ik}^\delta)_3) \quad (\text{II-16})$$

Où  $(\vec{u}_{ik}^\delta)_j$  est la  $j^{\text{ième}}$  coordonnée spatiale de la vitesse  $\vec{u}_{ik}^\delta$ . Ce qui donne :

$$\frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^\delta \vec{u}_{ik}^{\delta T} = \frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \begin{pmatrix} (\vec{u}_{ik}^\delta)_1^2 & (\vec{u}_{ik}^\delta)_1 (\vec{u}_{ik}^\delta)_2 & (\vec{u}_{ik}^\delta)_1 (\vec{u}_{ik}^\delta)_3 \\ (\vec{u}_{ik}^\delta)_2 (\vec{u}_{ik}^\delta)_1 & (\vec{u}_{ik}^\delta)_2^2 & (\vec{u}_{ik}^\delta)_2 (\vec{u}_{ik}^\delta)_3 \\ (\vec{u}_{ik}^\delta)_3 (\vec{u}_{ik}^\delta)_1 & (\vec{u}_{ik}^\delta)_3 (\vec{u}_{ik}^\delta)_2 & (\vec{u}_{ik}^\delta)_3^2 \end{pmatrix} \quad (\text{II-17})$$

Dans un premier temps, pour illustrer notre propos, plaçons-nous dans un cas très simplifié. Supposons que  $\vec{u}_{ik}^\delta$  a le comportement d'une agitation Brownienne isotrope et de distribution symétrique centrée sur 0. Conformément à l'équation (II-11), nous avons :

$$\sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_{ik}^\delta)_j = 0 \quad \forall j \in \{1, 2, 3\} \quad (\text{II-18})$$

Par ailleurs, l'isotropie nous permet de supposer que les distributions de  $(\vec{u}_{ik}^\delta)_1$ ,  $(\vec{u}_{ik}^\delta)_2$  et  $(\vec{u}_{ik}^\delta)_3$  sont indépendantes. Dans ce cas, si  $j \neq l$  :

$$\sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_{ik}^\delta)_j (\vec{u}_{ik}^\delta)_l = \frac{m_i}{K_i} \left( \sum_{k=1}^{K_i} (\vec{u}_{ik}^\delta)_j \right) \left( \sum_{k=1}^{K_i} (\vec{u}_{ik}^\delta)_l \right) = 0 \quad (\text{II-19})$$

Par contre, toujours dans le cadre de la même hypothèse, nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_{ik}^\delta)_1^2 = \frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_{ik}^\delta)_2^2 = \frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i (\vec{u}_{ik}^\delta)_3^2 = P \frac{\rho x_i}{\rho_i} = P \beta_i \quad (\text{II-20})$$

Où  $\rho_i$  est la masse volumique (masse de  $i$  / volume de  $i$ ) du constituant  $i$  à l'intérieur du mélange, et  $\beta_i = \frac{\rho x_i}{\rho_i}$  est le titre volumique (volume de  $i$  / volume total) du constituant  $i$  à l'intérieur du mélange. Attention,  $P \beta_i$  n'est pas la pression partielle  $P_i$  du constituant  $i$ ,  $P_i$  est le produit de  $P$  par le titre molaire (nombre de moles de  $i$  / nombre de moles total). Dans le cas d'un gaz parfait les titres volumique et molaire sont égaux, mais ce n'est pas vrai, en général, pour un fluide gazeux ne suivant pas la loi des gaz parfaits.

Dans le cas général, où l'hypothèse de l'isotropie de la distribution de  $\vec{u}_{ik}^\delta$  est rejetée, nous avons :

$$\frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^\delta \vec{u}_{ik}^{\delta T} = P \beta_i \bar{\delta} + \bar{M}_i \quad (\text{II-21})$$

Où  $\bar{M}_i$  est une matrice symétrique définissant des forces thermodynamiques (nous avons vu que  $\bar{M}_i = 0$  en cas d'isotropie de la distribution de  $\vec{u}_{ik}^\delta$ ).

Rappelons ici l'équation  $G = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i$ , où  $G$  est l'enthalpie libre massique de GIBBS,  $\mu_i$  est le potentiel chimique massique du constituant  $i$  et  $x_i$  le titre massique de  $i$  : masse de  $i$  / masse totale. Nous avons :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial P} &= \frac{1}{\rho} \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial P} &= \frac{1}{\rho_i} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-22})$$

Ce qui donne :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial P} &= \frac{1}{\rho} = \frac{\partial \sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\partial P} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} \\ \sum_{i=1}^n \frac{\rho x_i}{\rho_i} &= \sum_{i=1}^n \beta_i = 1 \end{aligned} \right] \quad (\text{II-23})$$

Car les variables  $T$  (température),  $P$  (pression totale) et  $x_i$  (composition du mélange) sont indépendantes (seules  $n - 1$  variables  $x_i$  sont indépendantes entre elles).

L'équation (II-21) nous conduit à :

$$P\beta_i = \frac{1}{3\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta} - \frac{1}{3} \text{trace}(\bar{\bar{M}}_i) \quad (\text{II-24})$$

Compte tenu de (II-13) et de (II-21), nous constatons que :

$$\sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} \vec{u}_{ik} = (\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T + P\beta_i \bar{\delta} + \bar{\bar{M}}_i) dt \delta \vec{S} \quad (\text{II-25})$$

Ce qui donne, en sommant sur tous les constituants :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K_i} m_i p_{ik} \vec{u}_{ik} = \left( \rho \vec{u} \vec{u}^T + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + P\bar{\delta} + \sum_{i=1}^n \bar{\bar{M}}_i \right) dt \delta \vec{S} \quad (\text{II-26})$$

Où  $P$  est la pression totale, puisque d'après (II-23) :

$$P = \sum_{i=1}^n P\beta_i \quad (27)$$

A ce niveau de notre raisonnement nous ne pouvons que constater que la matrice  $\frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + \bar{\bar{M}}_i$  correspond à un tenseur de contraintes thermodynamique dont le gradient induit une force s'exerçant sur le constituant  $i$ . La force par unité de volume s'exerçant sur le constituant  $i$  est donnée par la formule de GREEN-OSTROGRADSKI :

$$\iint_{\delta S} \left( \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + \bar{\bar{M}}_i \right) d\vec{S} = \iiint_{\delta V} \left( \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + \bar{\bar{M}}_i \right) \right)^T dV \quad (\text{II-28})$$

Ainsi la force correspondante par unité de volume s'exerçant sur le constituant  $i$  est  $\overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + \bar{\bar{M}}_i \right)$ . Cependant, cette force ne peut être seule car la somme des forces thermodynamiques doivent s'annuler lorsque nous en faisons la somme sur tous les constituants. Il nous faut donc continuer notre étude de cinétique des mélanges fluides.

## 5 Energie et flux d'énergie

L'énergie cinétique de la  $k^{\text{ième}}$  molécule de type  $i$  à l'intérieur de  $\delta V$  est  $m_i \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2}$  et son énergie interne est  $m_i U_{ik}$ , donc l'énergie (hors les énergies de champs) de toutes les molécules de type  $i$  dans  $\delta V$  est :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) &= \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i + \vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + \vec{u}_i^T \vec{u}_{ik}^{\delta} + U_{ik} \right) \\ \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) &= K_i m_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + \vec{u}_i^T \sum_{k=1}^{K_i} m_i \vec{u}_{ik}^{\delta} + \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-29})$$

Ce qui donne, compte tenu de (II-4) et de (II-11) :

$$\sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) = \rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \delta V + \frac{\rho x_i \delta V}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) \quad (\text{II-30})$$



Nous aurions pu décomposer l'équation (II-30) en faisant apparaître, à l'aide de (II-24) :

$$\frac{1}{\delta V} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} = \frac{3}{2} P \beta_i + \frac{1}{2} \text{trace}(\bar{M}_i) \quad (\text{II-31})$$

Cependant cela aurait été une erreur, car l'énergie cinétique de l'agitation Brownienne fait partie de l'énergie interne du mélange. En utilisant (II-9), l'équation (II-30) peut être réécrite sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) &= \left( \rho x_i \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + \vec{u}^T \vec{J}_i + \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \right) \delta V + \frac{\rho x_i \delta V}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) = \\ \left( \rho x_i \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + \vec{u}^T \vec{J}_i + \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} + \rho x_i U_i \right) \delta V &= \rho x_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + U_i \right) \delta V \end{aligned} \right] \quad (\text{II-32})$$

L'énergie cinétique volumique moyenne du constituant  $i$  est donc  $\rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2}$ , ce qui est logique. L'énergie interne massique du constituant  $i$  est :

$$U_i = \frac{1}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) \quad (\text{II-33})$$

L'énergie « totale » (cinétique et interne ici, c'est-à-dire hors champs électromagnétique et de gravitation) du mélange fluide dans  $\delta V$  est :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) = \sum_{i=1}^n \left( \rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + \rho x_i U_i \right) \delta V = \rho \left( \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + U + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \right) \delta V \quad (\text{II-34})$$

Car l'énergie interne massique est telle que  $U = \sum_{i=1}^n x_i U_i$ , selon (I-12) en Part 1. Le terme  $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i}$  devra disparaître dans le bilan d'énergie cinétique du mélange, au même titre que  $\frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{\rho x_i}$  de (II-26) dans le bilan de quantité de mouvement du fluide.

En se servant de (II-2), (II-11) et (II-32), nous obtenons le flux d'énergie du constituant  $i$  :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) p_{ik} &= \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) \frac{dt \vec{u}_{ik}^T \vec{dS}}{\delta V} \\ \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) p_{ik} &= \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) \frac{(\vec{u}_i^T + \vec{u}_{ik}^{\delta T}) dt \vec{dS}}{\delta V} \\ &= \left( \left( \rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + \rho x_i U_i \right) \vec{u}_i^T + \frac{\rho x_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} \vec{u}_{ik}^{\delta T} + \vec{u}_i^T \vec{u}_{ik}^{\delta} \vec{u}_{ik}^{\delta T} + U_{ik} \vec{u}_{ik}^{\delta T} \right) \right) dt \vec{dS} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-35})$$

Soit encore, avec (II-21) :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) p_{ik} &= \\ \left( \left( \rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + \rho x_i U_i \right) \vec{u}_i^T + P \beta_i \vec{u}_i^T + \vec{u}_i^T \bar{M}_i + \frac{\rho x_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) \vec{u}_{ik}^{\delta T} \right) & dt \vec{dS} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-36})$$

Puis à l'aide de l'enthalpie massique du constituant  $i$  :

$$H_i = U_i + \frac{P}{\rho_i} = U_i + \frac{P\beta_i}{\rho x_i} \quad (II-37)$$

Nous obtenons :

$$\left[ \begin{aligned} & \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) p_{ik} = \\ & \left( \left( \rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + \rho x_i H_i \right) \vec{u}_i^T + \vec{u}_i^T \bar{M}_i + \frac{\rho x_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) \vec{u}_{ik}^{\delta T} \right) dt d\vec{S} \end{aligned} \right] \quad (II-38)$$

C'est-à-dire :

$$\left[ \begin{aligned} & \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) p_{ik} = \\ & \left( \rho x_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + H_i \right) \vec{u}_i^T + \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + H_i \right) \vec{J}_i^T + \vec{q}_{Ci} + \left( \vec{u}_i^T + \frac{\vec{J}_i^T}{2\rho x_i} \right) \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + \vec{u}_i^T \bar{M}_i \right) dt d\vec{S} \end{aligned} \right] \quad (II-39)$$

Expression dans laquelle nous reconnaissons un flux d'énergie et une puissance produite par les forces correspondant aux tenseurs  $\frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i}$  et  $\bar{M}_i$  signalés en (II-28). Ce flux d'énergie est la somme d'un flux de transport, d'un flux de diffusion et d'un flux de conduction de la chaleur [10] dans  $i$  donné par :

$$\vec{q}_{Ci} = \frac{\rho x_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) \vec{u}_{ik}^{\delta} \quad (II-40)$$

Ce qui donne le flux de conduction total de la chaleur :

$$\vec{q}_C = \sum_{i=1}^n \frac{\rho x_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^{\delta}}{2} + U_{ik} \right) \vec{u}_{ik}^{\delta} = \sum_{i=1}^n \vec{q}_{Ci} \quad (II-41)$$

Le flux de transfert de chaleur est la somme d'un flux de diffusion d'enthalpie et du flux de conduction, ce qui donne le flux d'énergie dans le fluide :

$$\left[ \begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{K_i} m_i \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) p_{ik} = \left( \rho \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + H \right) \vec{u}_i^T + \vec{q} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i}{2\rho x_i} \vec{u}_i^T + \left( \vec{u}_i^T + \frac{\vec{J}_i^T}{2\rho x_i} \right) \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + \vec{u}_i^T \bar{M}_i \right) \right) dt d\vec{S} \end{aligned} \right] \quad (II-42)$$

## 6 Réactions chimiques

Le nombre de réactions chimiques est  $K_R$ . La  $j^{ième}$  réaction à l'intérieur de  $\delta V$  est caractérisée par la stœchiométrie correspondante. Soit  $\nu_{ij}$  le nombre de molécules de constituant  $i$  produit par la  $j^{ième}$  réaction. La vitesse de la  $j^{ième}$  réaction est  $R_j$ , exprimée en nombre de molécules par unité de volume et de temps. Elle doit permettre le calcul des vitesses de production ou de consommation de chaque constituant, pour chaque réaction (en masse de  $i$  par unité de volume et de temps), par :

$$r_i = m_i \sum_{j=1}^{K_R} \nu_{ij} R_j \quad (II-43)$$

Avec  $v_{ij} > 0$  si par  $R_j$  il y a production de  $i$ , et  $v_{ij} < 0$  si par  $R_j$  il y a consommation de  $i$ . La conservation de la masse par chaque réaction chimique  $j$  impose la propriété des  $v_{ij}$  :

$$\sum_{i=1}^n m_i v_{ij} = 0 \quad \forall j \quad (\text{II-44})$$

Les équations (II-43) et (II-44) permettent de démontrer :

$$\sum_{i=1}^n m_i \sum_{j=1}^{K_R} v_{ij} R_j = \sum_{j=1}^{K_R} R_j \sum_{i=1}^n m_i v_{ij} = 0 = \sum_{i=1}^n r_i \quad (\text{II-45})$$

Si c'est la  $k^{i\text{ème}}$  molécule de type  $i$  qui est produite selon  $R_j$ , elle part du lieu de la réaction avec une vitesse  $\vec{u}_{ik}$ . Dans ce cas, la quantité de mouvement produite est alors  $v_{ij} R_j m_i \vec{u}_{ik}$ . Cependant, ce peut être n'importe quelle molécule de constituant  $i$  qui réagit selon  $R_j$ . Nous devons donc prendre une valeur moyenne de sa vitesse, en considérant que la probabilité de réaction est identique pour toutes les molécules  $i$ , compte tenu du principe d'incertitude indiqué en section 1. Cette vitesse est alors  $\frac{1}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \vec{u}_{ik}$ , ce qui donne, compte tenu de (II-9) et (II-11), la quantité de mouvement du constituant  $i$  produite par la réaction  $R_j$  :

$$\left. \begin{aligned} \frac{v_{ij} R_j m_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \vec{u}_{ik} &= \frac{1}{K_i} R_j m_i v_{ij} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \vec{u} + \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} + \vec{u}_{ik}^\delta \right) = \\ \frac{1}{K_i} R_j v_{ij} K_i m_i \left( \vec{u} + \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) + \frac{1}{K_i} R_j m_i v_{ij} \sum_{k=1}^{K_i} \vec{u}_{ik}^\delta &= R_j v_{ij} m_i \left( \vec{u} + \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-46})$$

La quantité de mouvement du constituant  $i$  produite par l'ensemble des réactions est donc :

$$\frac{1}{K_i} \sum_{j=1}^{K_R} \sum_{k=1}^{K_i} (v_{ij} R_j m_i \vec{u}_{ik}) = \sum_{j=1}^{K_R} R_j v_{ij} m_i \left( \vec{u} + \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) = r_i \left( \vec{u} + \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) = r_i \vec{u}_i \quad (\text{II-47})$$

Cette production de quantité de mouvement est une force par unité de volume s'exerçant sur le constituant  $i$ . Mais cette force s'ajoute, au signe près, à celle que nous avons trouvée en (II-28).

De même, l'énergie (hors champs) du constituant  $i$  produite par l'ensemble des réactions est, compte tenu des équations (II-4), (II-32) et (II-43) :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=1}^{K_R} \frac{v_{ij} R_j m_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) &= \sum_{j=1}^{K_R} v_{ij} R_j m_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + U_i \right) \\ \sum_{j=1}^{K_R} \frac{v_{ij} R_j m_i}{K_i} \sum_{k=1}^{K_i} \left( \frac{\vec{u}_{ik}^T \vec{u}_{ik}}{2} + U_{ik} \right) &= r_i \left( \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + \frac{\vec{u}^T \vec{J}_i}{\rho x_i} + \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} + U_i \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-48})$$

Nous pouvons en déduire l'énergie (hors champs) produite par l'ensemble des réactions, pour l'ensemble de tous les constituants :

$$\sum_{i=1}^n r_i \left( \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + \frac{\vec{u}^T \vec{J}_i}{\rho x_i} + \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} + U_i \right) = \vec{u}^T \sum_{i=1}^n \frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i} + \sum_{i=1}^n r_i \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} + \sum_{i=1}^n r_i U_i \quad (\text{II-49})$$

Nous trouvons dans cette équation la puissance produite par unité de volume  $(\vec{u}^T \sum_{i=1}^n \frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i})$  par la force thermodynamique présentée en (II-47), un terme de couplage réactions / énergie cinétique de diffusion, et  $\sum_{i=1}^n r_i U_i$  la chaleur de réaction à volume constant.

## 7 Bilan de quantité de mouvement du constituant $i$

Avant d'envisager le bilan de quantité de mouvement, nous devons rappeler le bilan de masse. La masse, définie par l'équation (II-4), et le flux de masse, défini par l'équation (II-6), permettent d'écrire le bilan de masse de constituant  $i$ , déjà présentée en (I-21) :

$$\frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho x_i \vec{u}_i) = r_i \quad (II-50)$$

Où  $r_i$  est la production de masse de  $i$  par unité de volume et de temps par l'ensemble des réactions chimiques (II-43). En sommant (II-50) sur tous les constituants et en tenant compte de (II-4), (II-7) et (II-45), nous en déduisons l'expression bien connue, citée en (I-22) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho \vec{u}) = 0 \quad (II-51)$$

Le courant de matière s'accompagne d'un courant électrique. Notons  $\alpha_i$  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 vitesse  $r_E$ . Ils forment alors un courant électrique, et nous devons écrire :

$$\sum_{i=1}^n r_i \alpha_i + r_E = 0 \quad (II-52)$$

En multipliant l'équation (II-50) par  $\alpha_i$  et en sommant sur tous les constituants, nous avons avec (II-9) :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_F &= \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i \\ \frac{\partial(\rho \alpha_F)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho \alpha_F \vec{u} + \vec{C}_D) &= -r_E \\ \vec{C}_D &= \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{j}_i \end{aligned} \right\} \quad (II-53)$$

Où  $\alpha_F$  est la charge moyenne massique du fluide hors électrons libres, et  $\vec{C}_D$  le courant électrique de diffusion, comme vu en (I-27). Cependant le courant électrique total comprend aussi le déplacement des électrons. La charge électrique totale locale par unité de masse de fluide est alors  $\alpha$ ,  $\alpha_E$  étant la charge des électrons par unité de masse de fluide. La conservation des charges électriques s'écrit selon (I-28) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho \alpha}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{C}) &= 0 \\ \alpha &= \alpha_F + \alpha_E \\ \vec{C} = \sum_{i=1}^n \rho x_i \alpha_i \vec{u}_i + \rho \alpha_E \vec{u} + \vec{C}_E &= \rho \alpha \vec{u} + \vec{C}_D + \vec{C}_E \\ \frac{\partial \rho \alpha_E}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho \alpha_E \vec{u} + \vec{C}_E) &= r_E \end{aligned} \right\} \quad (II-54)$$

Où  $\vec{C}_E$  est le courant engendré par le déplacement des électrons, autre que le transport par le fluide. Ce courant suit la loi d'OHM [11] [12] comme indiqué en (I-66) :

$$\vec{C}_E = \lambda_{EM}(\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \quad (II-55)$$

Où  $\lambda_{EM}$  est la conductivité électrique du fluide,  $\vec{E}$  le champ électrique et  $\vec{B}$  le champ magnétique.

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 électrique par conduction à l'intérieur du fluide.

Le courant électrique  $\vec{C}_i$  correspondant au constituant  $i$  est obtenu en éliminant le signe somme dans la relation (II-54), en remplaçant  $\rho\vec{u}$  par  $\rho x_i\vec{u}_i$  dans le transport des électrons et  $\lambda_{EM}$  par  $x_i\lambda_{EMi}$ , la conductivité électrique partielle du constituant  $i$  dans le mélange fluide telle que  $\sum_{i=1}^n x_i\lambda_{EMi} = \lambda_{EM}$  :

$$\left. \begin{aligned} \vec{C}_i &= \rho x_i \alpha_i \vec{u}_i + \rho x_i \alpha_E \vec{u}_i + x_i \lambda_{EMi} (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) = \rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{u}_i + \vec{C}_{Ei} \\ \vec{C}_{Ei} &= x_i \lambda_{EMi} (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \\ \sum_{i=1}^n \vec{C}_i &= \vec{C} ; \sum_{i=1}^n \vec{C}_{Ei} = \vec{C}_E \end{aligned} \right\} \quad (II-56)$$

Le bilan de quantité de mouvement du mélange fluide est donné par (I-32) [6] [7] [8] [9] :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho\vec{u})}{\partial t} + \left( \overrightarrow{grad}^T(\rho\vec{u}\vec{u}^T) \right)^T &= \rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = -\overrightarrow{grad}(P - \vec{P}^T \vec{E} - \vec{M}^T \vec{B}) \\ + \left( \overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau}) \right)^T + \rho \vec{H} + \rho \alpha \vec{E} + \vec{C} \wedge \vec{B} &- \overrightarrow{grad}(\vec{P}^T) \vec{E} - \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T) \vec{B} \end{aligned} \right\} \quad (II-57)$$

Où  $P$  est la pression,  $\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}$  la pression dipolaire avec  $\vec{P}$  le moment électrique dipolaire et  $\vec{M}$  le moment magnétique du fluide. Le vecteur  $\vec{H}$  représente le champ de gravitation et  $\vec{\tau}$  le tenseur des contraintes de cisaillement. La force de LAPLACE est donnée par  $\rho\alpha\vec{E} + \vec{C} \wedge \vec{B}$  et la force dipolaire par  $-\overrightarrow{grad}(\vec{P}^T)\vec{E} - \overrightarrow{grad}(\vec{M}^T)\vec{B}$  [1]. Toutes ces forces sont volumiques. L'opérateur scalaire  $\frac{D(\dots)}{Dt} = \frac{\partial(\dots)}{\partial t} + \vec{u}^T \overrightarrow{grad}(\dots)$ , très utilisé en mécanique des fluides [6], est généralement appelé dérivée particulaire, mais Gérard GONTIER [9] l'appelle dérivée suivant le mouvement ou dérivée matérielle.

Nous pourrions multiplier (II-57) par  $x_i$  en tenant compte de (II-50), mais cela ne nous conduirait pas au bilan de quantité de mouvement du constituant  $i$ , tout comme multiplier (II-51) par  $x_i$  ne conduit pas à (II-50). Nous devons donc nous référer aux équations (II-6) et (II-25) pour la quantité de mouvement par unité de volume et le flux de quantité de mouvement. Nous devons aussi tenir compte de la production volumique de quantité de mouvement par les réactions chimiques (II-47) pour écrire ce bilan :

$$\frac{\partial(\rho x_i \vec{u}_i^T)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T(\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T + P \beta_i \vec{\delta} + \vec{M}_i) = r_i \left( \vec{u}_i^T + \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \right) + \vec{F}_i^T \quad (II-58)$$

Où  $\vec{F}_i^T$  correspond à la somme des forces volumiques de cisaillement, de gravitation, électromagnétiques, dipolaires et thermodynamiques qui s'exercent sur le constituant  $i$ . Nous écrivons ces dernières :

$$\left. \begin{aligned}
& -\rho x_i T \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{\rho x_i H_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) = \\
& \frac{\rho x_i \mu_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \rho x_i S_i \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{\rho x_i}{\rho_i} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \frac{\rho x_i H_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) = \\
& -\beta_i \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \rho \sum_{j=1}^n x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) = -\overrightarrow{\text{grad}}(P \beta_i) + P \overrightarrow{\text{grad}}(\beta_i) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j)
\end{aligned} \right\} \quad (\text{II-59})$$

Nous reconnaissons dans la dernière expression (II-59) le terme  $\overrightarrow{\text{grad}}(P \beta_i)$  déjà présent dans (II-58), il ne doit donc pas apparaître dans  $\vec{F}_i$ . Les autres forces volumiques de  $\vec{F}_i$  sont définies à partir de :

- $\vec{H}$ , la force de gravitation massique : la force volumique est donc  $\rho x_i \vec{H}$ ,
- $\vec{E}$ , la force électrique par unité de charge : la force volumique est donc  $\rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{E}$ ,
- La force magnétique  $\vec{C}_i \wedge \vec{B}$ , à l'aide de (II-56),
- Le tenseur des contraintes de cisaillement attribué au constituant  $i$ ,  $\bar{\tau}_i$ , avec  $\sum_{i=1}^n \bar{\tau}_i = \bar{\tau}$ ,
- La force d'interaction entre molécules, sur  $i$  par les autres constituants :  $\vec{F}_{i}$  avec  $\sum_{i=1}^n \vec{F}_{i} = 0$
- La pression dipolaire  $\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}$ ,
- La force dipolaire  $-\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B}$ .

La force volumique  $\vec{F}_i$  ne représente pas la totalité des forces d'interaction entre molécules s'exerçant sur le constituant  $i$ , car une partie, correspondant à des frottements, est incluse dans le tenseur des contraintes de cisaillement  $\bar{\tau}_i$  attribué aux molécules de type  $i$ , comme nous le verrons en Part 3.

Comme pour le courant électrique  $\vec{C}_i$ , la charge produisant la force électrique doit tenir compte des électrons libres emportés par le transport du constituant  $i$ . Le moment électrique dipolaire  $\vec{P}_i$  du constituant  $i$  et le moment magnétique  $\vec{M}_i$  sont tels que :

$$\left. \begin{aligned}
& \sum_{i=1}^n \vec{P}_i = \vec{P} \\
& \sum_{i=1}^n \vec{M}_i = \vec{M}
\end{aligned} \right\} \quad (\text{II-60})$$

Le bilan de quantité de mouvement du constituant  $i$  dans le mélange fluide est donc :

$$\left. \begin{aligned}
& \frac{\partial(\rho x_i \vec{u}_i^T)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T + P \beta_i \bar{\delta} + \vec{M}_i) = r_i \left( \vec{u}^T + \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \right) + P \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i) \\
& -\rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) + \rho x_i \vec{H}^T + \rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{E}^T + (\vec{C}_i \wedge \vec{B})^T + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{\tau}_i) \\
& + \vec{F}_i + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) - (\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E})^T - (\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B})^T
\end{aligned} \right\} \quad (\text{II-61})$$

La somme des équations (II-61) sur tous les constituants doit redonner (II-57), mais nous avons :

$$\left. \begin{aligned}
& \frac{\partial(\rho \vec{u}^T)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \rho \vec{u} \vec{u}^T + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} + P \bar{\delta} + \sum_{i=1}^n \vec{M}_i \right) = \sum_{i=1}^n \frac{r_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} \\
& -\rho \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) + \rho \vec{H}^T + \rho \alpha \vec{E}^T + (\vec{C} \wedge \vec{B})^T + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{\tau}) \\
& + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}) - (\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}^T) \vec{E})^T - (\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}^T) \vec{B})^T
\end{aligned} \right\} \quad (\text{II-62})$$

En tenant compte de (II-4), (II-7), (II-10), (II-15), (II-23), (II-45), (II-53), (II-54), (II-56) et (II-60), ainsi que de la propriété concernant la somme des tenseurs des contraintes de cisaillement par constituant citée plus haut. Par ailleurs, la relation de GIBBS-DUHEM (II-88) impose ici :

$$\sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) = 0 \quad (\text{II-63})$$

Finalement, en comparant (II-57) et (II-62), nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{r_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} - \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} + \vec{M}_i \right) \right) = 0 \quad (\text{II-64})$$

Cela veut dire que l'équation (II-64) est une contrainte sur le profil de vitesse des molécules, et donc que les réactions chimiques ont une influence sur ce profil. Il existe donc un couplage entre les vitesses des réactions chimiques  $R_j$  et la distribution des vitesses  $\vec{u}_{ik}^\delta$ .

### 8 Bilan d'énergie cinétique du constituant $i$

Notre objectif est d'écrire le bilan d'énergie totale de la matière, or cette dernière est la somme de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle de gravitation, de l'énergie interne, et de l'énergie électromagnétique qui environne cette matière. Nous devons donc, en premier lieu, déterminer le bilan d'énergie cinétique du constituant  $i$ . Pour obtenir ce dernier, il convient de multiplier scalairement le bilan de quantité de mouvement (II-61) par la vitesse moyenne locale du constituant  $i$  notée  $\vec{u}_i$  :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i \vec{u}_i^T)}{\partial t} \vec{u}_i + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T + P \beta_i \vec{\delta} + \vec{M}_i) \vec{u}_i &= r_i \vec{u}_i^T \vec{u}_i + P \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i) \vec{u}_i + \vec{u}_i^T \vec{F}_{ii} \\ -\rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \vec{u}_i + \rho x_i \vec{H}^T \vec{u}_i + \rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{E}^T \vec{u}_i + (\vec{C}_i \wedge \vec{B})^T \vec{u}_i \\ + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{\tau}_i) \vec{u}_i + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \vec{u}_i - \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T \vec{E})^T \vec{u}_i - \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T \vec{B})^T \vec{u}_i \end{aligned} \right] \quad (\text{II-65})$$

Le choix du multiplicateur  $\vec{u}_i$  s'impose pour obtenir, par exemple, la puissance volumique  $\rho x_i \vec{H}^T \vec{u}_i$  due au travail de la force de gravitation. Cette méthode est semblable à celle qui donne le bilan d'énergie cinétique du mélange fluide, et qui consiste à multiplier scalairement (I-32), ou (II-57), par  $\vec{u}$  pour donner (I-33). Celle-ci conduit à écrire, à l'aide de (II-51) et conformément à (I-35) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2})}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \rho \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} \vec{u} \right) &= \rho \vec{u}^T \vec{H} - \vec{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(P - \vec{P}^T \vec{E} - \vec{M}^T \vec{B}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{\tau}) \vec{u} \\ + \rho \alpha \vec{u}^T \vec{E} + \vec{u}^T (\vec{C} \wedge \vec{B}) - \vec{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}^T) \vec{E} - \vec{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}^T) \vec{B} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-66})$$

Pour obtenir le bilan d'énergie cinétique du constituant  $i$ , nous passerons par l'opérateur scalaire  $\frac{D(\dots)}{Dt} = \frac{\partial(\dots)}{\partial t} + \vec{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\dots)$ , très utilisé en mécanique des fluides [6] et généralement appelé dérivée particulaire. Cependant Gérard GONTIER [9] l'appelle dérivée suivant le mouvement ou dérivée matérielle, et en

relativité Francis HALBWACHS [13] l'appelle dérivation totale le long d'une ligne d'univers, et Henri ARZELIES [14] dérivée entraînée. Par exemple, l'équation (II-50) devient :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \vec{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\rho x_i) + \rho x_i \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{J}_i) &= r_i \\ \frac{D(\rho x_i)}{Dt} &= r_i - \rho x_i \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{J}_i) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-67})$$

De même, la première partie de (II-61) s'écrit à l'aide de (II-50) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i \vec{u}_i^T)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T) &= \rho x_i \frac{\partial(\vec{u}_i^T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} \vec{u}_i^T + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i \vec{u}_i) \vec{u}_i^T + \rho x_i \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}_i^T) \\ &= \rho x_i \frac{D\vec{u}_i^T}{Dt} + r_i \vec{u}_i^T + \vec{J}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}_i^T) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-68})$$

En multipliant par  $\vec{u}_i$  nous obtenons la première partie de (II-65), à l'aide de (II-67) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i \vec{u}_i^T)}{\partial t} \vec{u}_i + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T) \vec{u}_i &= \rho x_i \frac{D\vec{u}_i^T}{Dt} \vec{u}_i + r_i \vec{u}_i^T \vec{u}_i + \vec{J}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}_i^T) \vec{u}_i = \\ \rho x_i \frac{D\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{Dt} + \vec{J}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2}\right) + r_i \vec{u}_i^T \vec{u}_i + \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \left(\frac{D(\rho x_i)}{Dt} - r_i + \rho x_i \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{J}_i)\right) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-69})$$

Ce qui donne, tous calculs faits :

$$\frac{\partial(\rho x_i \vec{u}_i^T)}{\partial t} \vec{u}_i + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i \vec{u}_i \vec{u}_i^T) \vec{u}_i = \frac{\partial(\rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2})}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T\left(\rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \vec{u}_i\right) + r_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \quad (\text{II-70})$$

D'autres éléments de (II-65) se transforment en :

$$\left. \begin{aligned} \overrightarrow{\text{grad}}^T(P \beta_i) \vec{u}_i - P \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i) \vec{u}_i &= \overrightarrow{\text{grad}}^T(P) \beta_i \vec{u}_i = \beta_i \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(P) \\ \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{M}_i) \vec{u}_i &= \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{M}_i \vec{u}_i) - \vec{M}_i \circ \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}_i^T) = \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{M}_i \vec{u}_i) - \vec{M}_i \circ \vec{D}_i \end{aligned} \right] \quad (\text{II-71})$$

En effet  $\vec{M}_i$  étant une matrice symétrique, nous pouvons poser la matrice des déformations de  $i$ , notée  $\vec{D}_i$ , égale à, par analogie avec le tenseur des déformations  $\vec{D}$  (voir (I-48) et après) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{D}_i &= \frac{1}{2} \left( \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}_i^T) + \left( \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}_i^T) \right)^T \right) \\ \vec{D} &= \frac{1}{2} \left( \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}^T) + \left( \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}^T) \right)^T \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-72})$$

Où  $\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{u}_i^T)$  est le produit tensoriel du gradient et de  $\vec{u}_i$  (produit donnant une matrice à partir de deux vecteurs). Le bilan d'énergie cinétique du constituant  $i$  s'écrit, compte tenu de (II-65), (II-70) et (II-71) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2})}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T\left(\rho x_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \vec{u}_i + \vec{M}_i \vec{u}_i\right) &= r_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} - \beta_i \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(P) + \vec{M}_i \circ \vec{D}_i \\ - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \vec{u}_i + \rho x_i \vec{u}_i^T \vec{H} + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{\tau}_i) \vec{u}_i + \vec{u}_i^T \vec{F}_{Ti} + \rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{u}_i^T \vec{E} \\ + \vec{u}_i^T (\vec{C}_i \wedge \vec{B}) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \vec{u}_i - \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} - \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-73})$$



Le premier terme, sous dérivée temporelle, correspond bien à l'énergie cinétique qui s'accumule trouvée en (II-32), hormis l'énergie interne. Le second terme de (II-73), sous dérivée spatiale (gradient), se trouve dans l'équation (II-38), sans les phénomènes thermodynamiques. Rappelons que  $\overrightarrow{grad}(\vec{P}_i^T)$  est une matrice 3x3, comme  $\overrightarrow{grad}(\vec{M}_i^T)$ . Conformément au postulat énoncé section 1, la somme des bilans d'énergie cinétique (II-73) pour tous les constituants devra redonner l'équation (II-66). Elle s'écrit cependant, compte tenu de (II-34) :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial \left( \rho \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \right)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T \left( \rho \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \vec{\delta} + \vec{M}_i \right) \vec{u}_i + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{u}^T \vec{J}_i}{\rho x_i} \vec{J}_i \right) = \sum_{i=1}^n r_i \left( \frac{\vec{J}_i^T \vec{u}}{\rho x_i} + \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} \right) \\ & - \vec{u}^T \overrightarrow{grad}^T (P - \vec{P}^T \vec{E} - \vec{M}^T \vec{B}) + \sum_{i=1}^n \vec{M}_i \circ \vec{D}_i + \rho \alpha \vec{u}^T \vec{E} + \vec{u}^T (\vec{C} \wedge \vec{B}) - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}^T(x_j) \vec{J}_i \\ & + \rho \vec{u}^T \vec{H} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau}) \vec{u} + \sum_{i=1}^n (\overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau}_i) - \beta_i \overrightarrow{grad}^T(P) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) + \rho x_i \alpha_i \vec{E}^T) \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \\ & + \frac{\vec{J}_i^T \vec{F}_{li}}{\rho x_i} - \vec{u}^T (\overrightarrow{grad}^T(\vec{P}^T) \vec{E} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{M}^T) \vec{B}) - \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\overrightarrow{grad}^T(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{M}_i^T) \vec{B} - \vec{C}_i \wedge \vec{B}) \end{aligned} \right] \quad (II-74)$$

Ainsi, nous devons avoir en retranchant (II-66) à (II-74) :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \right)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T \left( \sum_{i=1}^n \left( \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \vec{\delta} + \vec{M}_i \right) \vec{u}_i + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{u}^T \vec{J}_i}{\rho x_i} \vec{J}_i \right) = \sum_{i=1}^n r_i \left( \frac{\vec{J}_i^T \vec{u}}{\rho x_i} + \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} \right) \\ & + \sum_{i=1}^n \vec{M}_i \circ \vec{D}_i + \sum_{i=1}^n (\overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau}_i) - \beta_i \overrightarrow{grad}^T(P) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) + \rho x_i \alpha_i \vec{E}^T) \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \\ & - \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \left( -\vec{F}_{li} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{M}_i^T) \vec{B} - \vec{C}_i \wedge \vec{B} + \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}^T(x_j) \right) \end{aligned} \right] \quad (II-75)$$

L'équation scalaire (II-75) est la quatrième contrainte scalaire concernant  $\vec{M}_i$  avec les contraintes vectorielles (II-64). Celle-ci est complexe et fait appel à de nombreux phénomènes. En particulier, il apparaît la dérivée temporelle du flux de diffusion  $\vec{J}_i$  dans celle de l'énergie cinétique de diffusion. Cet effet est signalé par certains auteurs [15]. Notons que  $\frac{\vec{J}_i}{\rho x_i}$  est la vitesse de diffusion, qui reste de valeur faible même lorsque  $x_i$  tend vers zéro.

Nous pouvons simplifier (II-75) en remarquant que nous y voyons l'équation (II-64) multipliée par la vitesse d'ensemble  $\vec{u}$ , et en adaptant la 2<sup>ème</sup> équation de (II-71). En éliminant ce terme, nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \right)}{\partial t} + \overrightarrow{grad}^T \left( \sum_{i=1}^n \left( \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2 \rho x_i} \vec{u}_i + \vec{M}_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) \right) = - \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i \vec{J}_i^T}{\rho x_i} \circ \vec{D} + \sum_{i=1}^n r_i \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} \\ & + \sum_{i=1}^n \vec{M}_i \circ (\vec{D}_i - \vec{D}) + \sum_{i=1}^n (\overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau}_i) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) + \rho x_i \alpha_i \vec{E}^T + \vec{F}_{li}^T) \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \\ & - \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \left( \beta_i \overrightarrow{grad}^T(P) + \overrightarrow{grad}^T(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \overrightarrow{grad}^T(\vec{M}_i^T) \vec{B} - \vec{C}_i \wedge \vec{B} + \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}^T(x_j) \right) \end{aligned} \right] \quad (II-76)$$

Cette dernière expression donne la contrainte scalaire sur  $\vec{M}_i$  indépendante de (II-64). Cependant, elles ne permettent pas de calculer les matrices  $\vec{M}_i$  ( $6n$  éléments indépendants et inconnus pour 4 équations), et encore moins les distributions des vitesses  $\vec{u}_{ik}^\delta$  (que nous n'envisageons donc pas). Notons que la force volumique d'interaction entre molécules  $\vec{F}_{li}$  sera donnée en Part 3.

## 9 Bilans d'énergies électromagnétique, de gravitation et totale du constituant $i$

Nous avons vu, en début de section 8 que l'énergie totale de la matière est la somme de son énergie cinétique, de son énergie potentielle de gravitation, de son énergie interne, et de l'énergie électromagnétique qui l'entoure. L'équation (I-30) indique que l'énergie électromagnétique du mélange fluide continu est  $\frac{\epsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} - \vec{M}^T \vec{B}$ , c'est-à-dire définie à partir des champs électrique et magnétique et du moment magnétique dipolaire. Les expressions (II-60) montrent qu'il existe un vecteur polarisation  $\vec{P}_i$  et un moment magnétique dipolaire  $\vec{M}_i$  par constituant. Par contre, les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$  sont la somme de contributions dues à l'environnement extérieur au milieu fluide, aux différents ions constituant ce fluide, et aux électrons libres dans ce dernier. Il est donc difficile d'attribuer une part d'énergie électromagnétique à chaque constituant. Nous pourrions, pour résoudre ce problème, être tenté de multiplier (I-30) par  $x_i$ . Cependant, nous avons montré, lors de l'élaboration de l'équation (II-58), que cette méthode n'était pas correcte.

Ainsi, pour définir le bilan d'énergie électromagnétique du constituant  $i$ , nous devons définir un titre énergétique  $\Psi_i$  tel que l'énergie électromagnétique par unité de volume attribuée au constituant  $i$  soit  $\Psi_i \left( \frac{\epsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} \right)$ . Nous pouvons alors obtenir ce bilan en nous appuyant sur l'expression (I-30) en faisant apparaître  $\vec{P}_i$ ,  $\vec{M}_i$  et  $\vec{C}_i$ , respectant les relations (II-60) et (II-56). Conformément au postulat de la section 1, il faut aussi que la somme de (II-77) pour tous les constituants donne le bilan d'énergie électromagnétique du mélange fluide (I-30), compte tenu de (II-4), (II-56) et (II-60). Donc, nous écrivons le bilan d'énergie électromagnétique du constituant  $i$  :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \Psi_i \frac{\epsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \Psi_i \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} - \vec{M}_i^T \vec{B} \right) + \overrightarrow{grad}^T \left( \vec{E} \wedge \left( \frac{\Psi_i \vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}_i \right) \right) &= -\vec{E}^T \vec{C}_i - \vec{E}^T \frac{\partial \vec{P}_i}{\partial t} - \vec{B}^T \frac{\partial \vec{M}_i}{\partial t} \\ \sum_{i=1}^n \Psi_i &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (II-77)$$

Le titre  $\Psi_i$  n'est pas connu à ce niveau, mais sa valeur peut être calculée par (II-77) si  $\vec{P}_i$  et  $\vec{M}_i$  sont connus,  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  étant donnés par les équations de MAXWELL (I-29),  $\vec{P}$  et  $\vec{M}$  par (I-69) et  $\vec{C}_i$  par (II-56).

Le bilan d'énergie potentielle de gravitation du mélange fluide est donné par (I-42). Par la même méthode que précédemment nous obtenons le bilan d'énergie potentielle de gravitation du constituant  $i$ , si nous considérons que le travail des forces  $\vec{H}$  de gravitation sur  $i$  correspond à  $\rho x_i \vec{u}_i^T \vec{H}$  :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( -\Phi_i \frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma} \right) + \overrightarrow{grad}^T \left( \Phi_i \vec{K} \wedge \vec{H} \right) &= -\rho x_i \vec{u}_i^T \vec{H} \\ \sum_{i=1}^n \Phi_i &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (II-78)$$

Il est facile de vérifier que le postulat de la section 1 s'applique ici, car la somme des équations (II-78) pour tous les constituants redonne bien (I-42), compte tenu de (II-7). Comme  $\Psi_i$ ,  $\Phi_i$  est un titre énergétique calculable à l'aide de (II-78) si tous les autres termes de cette équation sont connus. De plus,  $-\Phi_i \frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma}$  est l'énergie potentielle de gravitation par unité de volume attribuée au constituant  $i$ . Cette énergie

potentielle de gravitation dépend de la masse de matière, nous pourrions donc penser que  $\Phi_i = x_i$ . Or en multipliant (I-42) par  $x_i$  nous trouvons une expression proche de (II-78) où  $\Phi_i$  est remplacé par  $x_i$ , mais telle que le terme de droite comprend l'expression additionnelle non nulle  $\vec{J}_i^T \vec{H} + (\vec{K} \wedge \vec{H})^T \overrightarrow{grad}(x_i) - \frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma} \frac{\partial(x_i)}{\partial t}$  (c'est leur somme sur tous les constituants qui est nulle).

Dans le cas d'un mélange fluide continu, le premier principe de la thermodynamique impose que la production volumique d'énergie totale soit nulle, ce qui exclut le travail des forces de surface, conformément à l'équation (I-45), comme indiqué en section 8 de la Part 1. Dans ce papier nous écrirons le bilan d'énergie totale du mélange fluide par unité de volume :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \rho \left( U + \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} \right) + \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} - \vec{M}^T \vec{B} - \frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma} \right) + \overrightarrow{grad}^T \left( \rho \left( H + \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} \right) \vec{u} + \vec{q} + \vec{E} \wedge \left( \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) + \vec{K} \wedge \vec{H} - (\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}) \vec{u} - \vec{\tau} \vec{u} \right) = 0 \right] \quad (II-79)$$

Où  $H = U + \frac{P}{\rho}$  est l'enthalpie massique du mélange fluide (qui prend en compte le travail de la pression) et  $\vec{q} = \vec{q}_C + \sum_{i=1}^n \vec{J}_i H_i$  (II-42) est le flux de transfert de chaleur [15]. Le terme  $\overrightarrow{grad}^T(\vec{\tau} \vec{u})$  représente la puissance volumique produite en surface par le travail des contraintes de cisaillement au sein du fluide.

Par contre, la production volumique d'énergie totale du constituant  $i$  n'est pas nulle, c'est sa somme sur tous les constituants qui l'est. En effet, nous avons vu que les réactions chimiques produisaient une énergie donnée par (II-48), c'est-à-dire  $r_i \left( \frac{\vec{u}^T \vec{u}}{2} + \frac{\vec{u}^T \vec{J}_i}{\rho x_i} + \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} + U_i \right)$ . Or, l'énergie hors champs par unité de volume est donnée par (II-32) (énergies cinétique et interne) et le flux d'énergie hors champs par (II-38) et (II-40). Donc, pour écrire le bilan d'énergie totale du constituant  $i$ , nous devons nous appuyer sur ces dernières équations, ainsi que sur (II-77) et (II-78) car il faut conserver les termes d'accumulation et de transport (sous dérivées temporelle et spatiale). Il faut aussi tenir compte du travail des forces de pression électromagnétique (la pression est incluse) et des contraintes de cisaillement, ce qui donne :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \rho x_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + U_i \right) + \Psi_i \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^T \vec{E}}{2} + \Psi_i \frac{\vec{B}^T \vec{B}}{2\mu_0} - \vec{M}_i^T \vec{B} - \Phi_i \frac{\vec{H}^T \vec{H}}{8\pi\Gamma} \right) - \overrightarrow{grad}^T \left( (\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \vec{u}_i \right) + \overrightarrow{grad}^T \left( \rho x_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + H_i \right) \vec{u}_i + \vec{M}_i \vec{u}_i + \vec{q}_{Ci} + \vec{E} \wedge \left( \frac{\Psi_i \vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}_i \right) + \Phi_i \vec{K} \wedge \vec{H} - \vec{\tau}_i \vec{u}_i \right) = P_{Ti} \right] \quad (II-80)$$

Où  $P_{Ti}$  est la production volumique d'énergie totale du constituant  $i$ . Comme la somme sur tous les constituants de l'énergie interne par constituant doit donner le bilan d'énergie interne du fluide, compte tenu du postulat de la section 1, il en est de même pour les bilans d'énergie totale. Pour cette raison, il n'est pas utile d'appliquer ici cette propriété puisque nous l'aborderons en section suivante.

## 10 Bilan d'énergie interne du constituant $i$

Pour obtenir le bilan d'énergie interne du constituant  $i$ , nous devons retrancher au bilan d'énergie totale (II-80) les bilans d'énergie électromagnétique (II-77), d'énergie potentielle de gravitation (II-78) et d'énergie cinétique du constituant  $i$  (II-73). Nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho x_i U_i) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i H_i \vec{u}_i + \vec{q}_{Ci} - \bar{\tau}_i \vec{u}_i - (\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \vec{u}_i) = \\ & P_{Ti} + \vec{E}^T \vec{C}_i + \vec{E}^T \frac{\partial \vec{P}_i}{\partial t} + \vec{B}^T \frac{\partial \vec{M}_i}{\partial t} - r_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + \beta_i \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \bar{M}_i \circ \bar{D}_i - \vec{u}_i^T \vec{F}_{li} \\ & + \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \vec{u}_i - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{\tau}_i) \vec{u}_i - \rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{u}_i^T \vec{E} - \vec{u}_i^T (\vec{C}_i \wedge \vec{B}) \\ & - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \vec{u}_i + \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-81})$$

Compte tenu de (II-56), nous avons  $\vec{C}_i - \rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{u}_i = \vec{C}_{Ei}$ . Par ailleurs, compte tenu de (II-37), de  $\overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{\tau}_i \vec{u}_i) - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{\tau}_i) \vec{u}_i = \bar{\tau}_i \circ \bar{D}_i$  suivant (II-71), et de (II-37), nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho x_i U_i) + \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( (\rho x_i U_i + P \beta_i) \vec{u} + \vec{q}_{Ci} + H_i \vec{J}_i - (\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \vec{u}_i \right) = P_{Ti} + \vec{E}^T \vec{C}_{Ei} \\ & + \vec{E}^T \frac{\partial \vec{P}_i}{\partial t} + \vec{B}^T \frac{\partial \vec{M}_i}{\partial t} - r_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} + \beta_i \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(P) + (\bar{\tau}_i - \bar{M}_i) \circ \bar{D}_i + \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \vec{u}_i \\ & - \vec{u}_i^T \vec{F}_{li} - \vec{u}_i^T (\vec{C}_i \wedge \vec{B}) - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \vec{u}_i + \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-82})$$

Par ailleurs,  $\overrightarrow{\text{grad}}^T(a\vec{v}) - \overrightarrow{\text{grad}}^T(a)\vec{v} = a\overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{v})$ , ce qui donne avec  $\vec{q}_i = \vec{q}_{Ci} + H_i \vec{J}_i$  :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho x_i U_i) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i U_i \vec{u} + \vec{q}_i) = P_{Ti} + \vec{E}^T \vec{C}_{Ei} + \vec{E}^T \frac{\partial \vec{P}_i}{\partial t} + \vec{B}^T \frac{\partial \vec{M}_i}{\partial t} - r_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \\ & - P \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i \vec{u}) + (\bar{\tau}_i - \bar{M}_i) \circ \bar{D}_i - \vec{u}_i^T \vec{F}_{li} + \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \vec{u}_i - \vec{u}_i^T (\vec{C}_i \wedge \vec{B}) \\ & + \beta_i \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \overrightarrow{\text{grad}}(P) + (\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}_i) + \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \vec{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-83})$$

Si nous effectuons la somme de (II-83) pour tous les constituants, nous obtenons compte tenu de (II-56), (II-60), de la relation de GIBBS-DUHEM (II-63) et du fait que  $\vec{q} = \sum_{i=1}^n \vec{q}_i$  :

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho U) + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho U \vec{u} + \vec{q}) = \sum_{i=1}^n \left( P_{Ti} - r_i \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \right) + \vec{E}^T \vec{C}_E + \vec{E}^T \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{B}^T \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \\ & - \vec{u}^T \left( (\vec{C}_D + \vec{C}_E) \wedge \vec{B} \right) - P \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) + \sum_{i=1}^n \left( (\bar{\tau}_i - \bar{M}_i) \circ \bar{D}_i + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \vec{J}_i - \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\vec{C}_i \wedge \vec{B}) \right) \\ & + \sum_{i=1}^n \left( - \frac{\vec{J}_i^T \vec{F}_{li}}{\rho x_i} + \beta_i \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \overrightarrow{\text{grad}}(P) + (\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) \right) + (\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}) \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) \\ & + \vec{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}^T) \vec{E} + \vec{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}^T) \vec{B} + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B}) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-84})$$

Selon le postulat de la section 1, en retranchant (I-47) à (II-84) nous avons avec (II-53) :

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left( P_{Ti} - r_i \left( \frac{\bar{u}^T \bar{J}_i}{\rho x_i} + \frac{\bar{J}_i^T \bar{J}_i}{2(\rho x_i)^2} \right) \right) + \sum_{i=1}^n \left( (\bar{\tau}_i - \bar{M}_i) \circ \bar{D}_i + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \bar{J}_i \right) \\ & + \sum_{i=1}^n \left( \beta_i \frac{\bar{J}_i^T}{\rho x_i} \overrightarrow{\text{grad}}(P) + (\bar{P}_i^T \bar{E} + \bar{M}_i^T \bar{B}) \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} \right) - \bar{\tau}_i \circ \bar{D} - \frac{\bar{J}_i^T}{\rho x_i} (\bar{C}_i \wedge \bar{B}) \right) \\ & + \sum_{i=1}^n \frac{\bar{J}_i^T}{\rho x_i} (\overrightarrow{\text{grad}}(\bar{P}_i^T) \bar{E} + \overrightarrow{\text{grad}}(\bar{M}_i^T) \bar{B} - \bar{F}_{1i} - \rho x_i \alpha_i \bar{E}) = 0 \end{aligned} \right] \quad (\text{II-85})$$

Nous voyons apparaître la somme de  $\alpha_i \bar{J}_i^T \bar{E}$  sur tous les constituants dans (II-85), comme dans (II-76). Cette contrainte scalaire concerne aussi bien  $P_{Ti}$  que  $\bar{M}_i$ .

### 11 Bilan d'entropie du constituant $i$

En Part 1 nous avons obtenu le bilan d'entropie à partir du bilan d'énergie interne grâce à l'enchaînement des équations (I-14) à (I-19). Dans le cas présent, pour obtenir le bilan d'entropie massique du constituant  $i$ , nous devons rappeler certaines définitions :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} &= \frac{1}{\rho_i} \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial T} &= -S_i \\ \mu_i &= H_i - TS_i = U_i + \frac{P}{\rho_i} - TS_i \end{aligned} \right] \quad (\text{II-86})$$

Où  $S_i$  est l'entropie du constituant  $i$  par unité de masse de  $i$  dans le mélange. Ce qui impose :

$$\left. \begin{aligned} d\mu_i &= \frac{1}{\rho_i} dP - S_i dT + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j = dU_i + \frac{1}{\rho_i} dP + Pd \left( \frac{1}{\rho_i} \right) - S_i dT - TdS_i \\ dU_i &= TdS_i - Pd \left( \frac{1}{\rho_i} \right) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j \end{aligned} \right] \quad (\text{II-87})$$

Sachant que  $G = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i$  (I-12), nous devons avoir, compte tenu de (I-16), (I-12), (II-23) et (I-7) :

$$\left. \begin{aligned} dG &= \sum_{i=1}^n x_i d\mu_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} dP - \sum_{i=1}^n x_i S_i dT + \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i \\ dG &= \frac{dP}{\rho} - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i + \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j \end{aligned} \right] \quad (\text{II-88})$$

La comparaison de (II-88) et de (I-16) donne la relation de GIBBS-DUHEM pour les potentiels chimiques :

$$\sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j = 0 \quad (\text{II-89})$$

La deuxième relation de (II-88) permet d'écrire, avec la dérivée particulière  $\frac{D}{Dt}$  [6] et (I-25) :

$$\frac{DS_i}{Dt} = \frac{1}{T} \frac{DU_i}{Dt} + \frac{P}{T} \frac{D \left( \frac{1}{\rho_i} \right)}{Dt} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \frac{r_j \overrightarrow{\text{grad}}^T(J_j)}{\rho} \quad (\text{II-90})$$

Compte tenu de (II-67), (II-20), (I-25) et (II-86), nous pouvons en déduire :

$$\left. \begin{aligned} \frac{D(\rho x_i)}{Dt} S_i + \rho x_i \frac{DS_i}{Dt} &= \frac{D(\rho x_i) U_i}{Dt} \frac{1}{T} + \frac{r_i - \rho x_i \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}) - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_i)}{T} \left( \frac{P}{\rho_i} - \mu_i \right) + \frac{\rho x_i}{T} \frac{DU_i}{Dt} + \frac{\rho x_i P}{T} \frac{D\left(\frac{1}{\rho_i}\right)}{Dt} - x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_j)}{\partial x_j} \frac{1}{T} \\ \frac{D(\rho x_i S_i)}{Dt} &= \frac{1}{T} \frac{D(\rho x_i U_i)}{Dt} - \frac{P \beta_i - \rho x_i \mu_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}) + \frac{1}{\rho_i} \frac{D(x_i) \rho P}{Dt} + x_i D\left(\frac{1}{\rho_i}\right) \frac{\rho P}{T} - \mu_i \frac{r_i - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_i)}{T} - x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_j)}{\partial x_j} \frac{1}{T} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-91})$$

Ce qui donne la relation entre les bilans d'entropie et d'énergie interne, avec (II-86) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i S_i)}{\partial t} + \bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\rho x_i S_i) &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial(\rho x_i U_i)}{\partial t} + \bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}}(\rho x_i U_i) \right) + \frac{\rho P}{T} \left( \frac{\partial x_i}{\partial t} + \bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{x_i}{\rho_i} \right) \right) \\ - \rho x_i \left( S_i - \frac{U_i}{T} \right) \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}) &- \mu_i \frac{r_i - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_i)}{T} - x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_j)}{\partial x_j} \end{aligned} \right] \quad (\text{II-92})$$

C'est-à-dire finalement :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i S_i)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i S_i \bar{u}) &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial(\rho x_i U_i)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i U_i \bar{u}) + \rho P \left( \frac{\partial x_i}{\partial t} + \bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{x_i}{\rho_i} \right) \right) \right) \\ - \frac{1}{T} \left( \mu_i \left( r_i - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_i) \right) + x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \left( r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_j) \right) \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-93})$$

En reportant (II-83) dans (II-93), nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(\rho x_i S_i)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T(\rho x_i S_i \bar{u}) &= \frac{1}{T} \left( -\overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{q}_i) + P_{Ti} + \bar{E}^T \bar{C}_{Ei} + \bar{E}^T \frac{\partial \bar{P}_i}{\partial t} + \bar{B}^T \frac{\partial \bar{M}_i}{\partial t} - r_i \frac{\bar{u}_i^T \bar{u}_i}{2} \right) \\ - \frac{P}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i \bar{u}) + (\bar{r}_i - \bar{M}_i) \circ \frac{\bar{D}_i}{T} - \frac{\bar{u}_i^T \bar{F}_{ii}}{T} + \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \bar{u}_i - \frac{\bar{u}_i^T}{T} (\bar{C}_i \wedge \bar{B}) \\ + \frac{\beta_i}{T} \frac{\bar{J}_i^T}{\rho x_i} \overrightarrow{\text{grad}}(P) + \frac{\bar{P}_i^T \bar{E} + \bar{M}_i^T \bar{B}}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}_i) + \frac{\bar{u}_i^T}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(\bar{P}_i^T) \bar{E} + \frac{\bar{u}_i^T}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(\bar{M}_i^T) \bar{B} \\ + \frac{\rho P}{T} \left( \frac{\partial x_i}{\partial t} + \bar{u}^T \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{x_i}{\rho_i} \right) \right) - \frac{1}{T} \left( \mu_i \left( r_i - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_i) \right) + x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \left( r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_j) \right) \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-94})$$

Comme  $\frac{\mu_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_i) = \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \bar{J}_i \frac{\mu_i}{T} \right) - \bar{J}_i^T \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \bar{J}_i \frac{H_i - TS_i}{T} \right) - \bar{J}_i^T \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{\mu_i}{T} \right)$ , entre autres, nous avons :

$$\frac{\partial(\rho x_i S_i)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \rho x_i S_i \bar{u}_i + \frac{\bar{q}_i - H_i \bar{J}_i}{T} \right) = P_{Ei} \quad (\text{II-95})$$

Où  $P_{Ei}$  est la production volumique d'entropie due au constituant  $i$ , telle que :

$$\left. \begin{aligned} P_{Ei} &= -\frac{\bar{q}_i^T}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}^T(T) + \frac{1}{T} \left( P_{Ti} + \bar{E}^T \bar{C}_{Ei} - r_i \left( \mu_i + \frac{\bar{u}_i^T \bar{u}_i}{2} \right) \right) - \frac{P}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i \bar{u}) + (\bar{r}_i - \bar{M}_i) \circ \frac{\bar{D}_i}{T} - \frac{\bar{u}_i^T \bar{F}_{ii}}{T} \\ + \frac{\rho x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \bar{u}_i - \frac{\bar{u}_i^T}{T} (\bar{C}_i \wedge \bar{B}) + \frac{\beta_i}{T} \frac{\bar{J}_i^T}{\rho x_i} \overrightarrow{\text{grad}}(P) + \frac{\bar{P}_i^T \bar{E} + \bar{M}_i^T \bar{B}}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{u}_i) - \bar{J}_i^T \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \\ + \frac{\rho P}{T} \frac{D x_i}{D t} + \left( \frac{\partial \bar{P}_i^T}{\partial t} + \bar{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\bar{P}_i^T) \right) \frac{\bar{E}}{T} + \left( \frac{\partial \bar{M}_i^T}{\partial t} + \bar{u}_i^T \overrightarrow{\text{grad}}(\bar{M}_i^T) \right) \frac{\bar{B}}{T} - \frac{x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \left( r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\bar{J}_j) \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{II-96})$$

Selon le postulat énoncé section 1, la somme de (II-96) pour tous les constituants doit être égale à la production volumique d'entropie du mélange fluide  $P_{VE}$ , donnée en (I-52) ou (I-54) :

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned}
& \sum_{i=1}^n P_{Ei} = P_{VE} = -\frac{\vec{q}^T}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}^T(T) + \frac{\vec{E}^T \vec{C}_E}{T} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \left( P_{Ti} - r_i \left( \mu_i + \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \right) \right) - \frac{P}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) \\
& + \sum_{i=1}^n \left( (\vec{\tau}_i - \vec{M}_i) \circ \frac{\vec{D}_i}{T} - \frac{\vec{J}_i^T \vec{F}_{li}}{\rho x_i T} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}^T(x_j) \vec{J}_i - \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i T} (\vec{C}_{Ei} \wedge \vec{B}) + \frac{\vec{J}_i^T}{\rho_i T} \overrightarrow{\text{grad}}(P) \right) \\
& - \frac{\vec{u}^T}{T} (\vec{C}_E \wedge \vec{B}) + \frac{\vec{P}^T \vec{E} + \vec{M}^T \vec{B}}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) + \frac{D\vec{P}^T \vec{E}}{Dt T} + \frac{D\vec{M}^T \vec{B}}{Dt T} + \frac{\rho P}{T} \frac{D\frac{1}{\rho}}{Dt} + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) \\
& - \sum_{i=1}^n \left( \vec{J}_i^T \left( \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) - \overrightarrow{\text{grad}} \left( \vec{P}_i^T \right) \frac{\vec{E}}{\rho x_i T} - \overrightarrow{\text{grad}} \left( \vec{M}_i^T \right) \frac{\vec{B}}{\rho x_i T} \right) + \frac{x_i}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \left( r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{J}_j) \right) \right)
\end{aligned} \right\} \quad (II-97)
\end{aligned}$$

Nous constatons que, avec (I-25),  $\sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \left( r_j - \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{J}_j) \right) = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \frac{Dx_j}{Dt} = 0$  (relation de GIBBS-DUHEM (II-89)). Par ailleurs, compte tenu de (I-23)  $-\frac{P}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) + \frac{\rho P}{T} \frac{D\frac{1}{\rho}}{Dt} = -\frac{\rho P}{T} \frac{D\frac{1}{\rho}}{Dt} + \frac{\rho P}{T} \frac{D\frac{1}{\rho}}{Dt} = 0$ , nous en déduisons :

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned}
& \sum_{i=1}^n \left( P_{Ti} - r_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \right) + \vec{\tau}_i \circ (\vec{D}_i - \vec{D}) - \vec{M}_i \circ \vec{D}_i + (\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} \left( \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \vec{F}_{li} - (\vec{C}_{Ei} \wedge \vec{B}) + \beta_i \overrightarrow{\text{grad}}(P) + \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} + \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B} \right) \\
& - \sum_{i=1}^n \left( \vec{J}_i^T \alpha_i (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \right) = 0
\end{aligned} \right\} \quad (II-98)
\end{aligned}$$

Comme  $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\vec{C}_i \wedge \vec{B}) = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} ((\rho x_i (\alpha_i + \alpha_E) \vec{u} + \vec{J}_i (\alpha_i + \alpha_E) + \vec{C}_{Ei}) \wedge \vec{B}) = \sum_{i=1}^n \left( \vec{J}_i^T \alpha_i (\vec{u} \wedge \vec{B}) + \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\vec{C}_{Ei} \wedge \vec{B}) \right)$ , l'équation (II-98) est identique à (II-85). A ce niveau de notre étude nous pouvons supposer que :

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned}
& P_{Ti} = r_i \left( \frac{\vec{u}_i^T \vec{u}_i}{2} \right) - \vec{\tau}_i \circ (\vec{D}_i - \vec{D}) + \vec{M}_i \circ \vec{D}_i - (\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}) \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) + \vec{J}_i^T \alpha_i (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \\
& - \rho x_i \vec{u}_i^T \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) + \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i} (\vec{C}_{Ei} \wedge \vec{B} - \beta_i \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{P}_i^T) \vec{E} - \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{M}_i^T) \vec{B}) + P_i^* \\
& + \vec{u}_i^T \vec{F}_{li} + P \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i \vec{u}) - \rho P \frac{D\frac{x_i}{\rho}}{Dt} + \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \frac{Dx_j}{Dt} \\
& \sum_{i=1}^n P_i^* = 0
\end{aligned} \right\} \quad (II-99)
\end{aligned}$$

Où  $P_i^*$  est un terme inconnu d'interaction entre constituants. Nous devons vérifier que la somme de la définition (II-99) pour tous les constituants conduit à (II-98). Le premier terme pouvant poser problème est  $-\sum_{i=1}^n \rho x_i \vec{u}_i^T \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) = -\sum_{i=1}^n \rho x_i \vec{u}^T \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \sum_{i=1}^n \vec{J}_i^T \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j)$ , dont la partie en  $\vec{u}^T$  est nulle du fait de la relation de GIBBS-DUHEM (II-63). Cette même relation impose que  $\sum_{i=1}^n \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \frac{Dx_j}{Dt} = 0$ . Par ailleurs,  $\sum_{i=1}^n \left( P \overrightarrow{\text{grad}}^T(\beta_i \vec{u}) - \rho P \frac{D\frac{x_i}{\rho}}{Dt} \right) = P \left( \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) - \rho \frac{D\frac{1}{\rho}}{Dt} \right) = 0$  compte tenu de l'équation (I-23), et  $\sum_{i=1}^n \vec{u}^T \vec{F}_{li} = 0$ . Ainsi, l'équation (II-99) permet de compléter les bilans d'énergie totale (II-80) et d'énergie interne (II-83), ainsi que le bilan d'entropie selon :

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned}
& \frac{\partial(\rho x_i S_i)}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}}^T \left( \rho x_i S_i \vec{u}_i + \frac{\vec{q}_i - H_i \vec{J}_i}{T} \right) = P_{Ei} = \frac{P_i^*}{T} - \frac{r_i \mu_i}{T} - \frac{\vec{q}_i^T}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}}^T(T) + \vec{\tau}_i \circ \frac{\vec{D}}{T} \\
& + \vec{J}_i^T \left( \alpha_i \left( \frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u} \wedge \vec{B}}{T} \right) - \overrightarrow{\text{grad}} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right) + \vec{C}_{Ei}^T \left( \frac{\vec{E}}{T} + \frac{\vec{u} \wedge \vec{B}}{T} \right) + \frac{\vec{P}_i^T \vec{E} + \vec{M}_i^T \vec{B}}{T} \overrightarrow{\text{grad}}^T(\vec{u}) + \frac{D\vec{P}_i^T \vec{E}}{Dt T} + \frac{D\vec{M}_i^T \vec{B}}{Dt T}
\end{aligned} \right\} \quad (II-100)
\end{aligned}$$

Dont la somme pour tous les constituants donne bien (I-52).

## 12 Conclusions et perspectives

Dans les sections 2 à 6 nous avons présenté une théorie cinétique des fluides continus ne faisant appel à aucune distribution statistique des vitesses des molécules, conformément à ce que préconisait Francis FER [1] à la différence de celle de MAXWELL-BOLTZMANN. La particularité de cette théorie est de ne pas prendre en compte les collisions entre molécules, les distances considérées étant très inférieures à leurs libres parcours moyens (voir la fin de la section 1). Son intérêt est de donner des définitions précises d'un grand nombre de phénomènes ou propriétés physico-chimiques. Les équations (II-6) et (II-25) donnent, respectivement la quantité de mouvement et le flux de quantité de mouvement d'un constituant du mélange, ce qui permet d'écrire le bilan de quantité de mouvement (II-61) de ce constituant (section 7). Nous en avons déduit le bilan d'énergie cinétique de chaque constituant (II-73) en section 8. Notons qu'à ce niveau, les chocs inélastiques entre molécules sont pris en compte à l'aide des  $\vec{F}_{ii}$ . De la même façon, nous avons construit le bilan d'énergie totale par constituant (section 9), après avoir abordé les bilans d'énergies potentielle de gravitation et électromagnétique. Nous en avons déduit le bilan d'énergie interne (section 10) puis celui d'entropie pour chaque constituant (section 11).

Le nouveau postulat présenté en section 1 a été très important dans l'élaboration des différents bilans cités plus haut. De plus, il nous a conduits à démontrer l'existence de quatre contraintes scalaires s'appliquant aux matrices symétriques  $\bar{M}_i$  définies par l'équation (II-21) à partir des vitesses  $\vec{u}_{ik}^\delta$  données par (II-11). Ces expressions montrent la complexité de la distribution des vitesses des molécules. En fait, ce ne sont pas les seules contraintes s'exerçant sur les  $\vec{u}_{ik}^\delta$  car leurs distributions par constituant doivent être centrées (II-11), bien que non symétriques. Par ailleurs, l'énergie interne massique partielle de chaque constituant doit être une fonction d'état, ne dépendant que de la pression, de la température et de la composition du mélange. En effet, chaque constituant a sa propre énergie cinétique, qui n'est pas liée à son énergie interne, et inversement. Cette dernière ne dépend donc pas directement de la vitesse moyenne du constituant, ni du temps. Cette dépendance n'est due qu'au fait que les variables d'état varient dans l'espace et le temps, comme la vitesse. Donc l'équation (II-33) impose une contrainte supplémentaire sur la distribution des  $\vec{u}_{ik}^\delta$ , de même que la pression (II-24). De plus, l'expression (II-42) du transfert de chaleur par conduction  $\vec{q}_C$  impose une contrainte vectorielle sur ces distributions. L'ensemble de ces contraintes ne permet pas de déterminer les distributions des vitesses  $\vec{u}_{ik}^\delta$ , de part leur faible nombre et leur complexité. Néanmoins, nous pouvons considérer que l'étude de telles distributions représente des perspectives de recherche intéressantes.

Un résultat important de ce modèle cinétique des fluides est l'équation (II-42), donnant le flux de chaleur par conduction  $\vec{q}_C$ . Il s'agit d'une somme de produits d'une énergie et d'une vitesse. Dans le cas d'un changement de repère inertiel le produit scalaire de deux vecteurs est un invariant cinématique. Comme l'énergie cinétique  $m_i \frac{\vec{u}_{ik}^{\delta T} \vec{u}_{ik}^\delta}{2}$  est un produit scalaire de la vitesse  $\vec{u}_{ik}^\delta$  par elle-même, c'est un invariant cinématique. L'énergie interne  $m_i U_{ik}$  est également un invariant cinématique. Donc  $\vec{q}_C$  varie comme  $\vec{u}_{ik}^\delta$  et comme tout vecteur de genre espace, et sa norme  $\|\vec{q}_C\| = \sqrt{\vec{q}_C^T \vec{q}_C}$  est un invariant cinématique.



La suite de cette étude, en Part 3, consistera en la démonstration des relations de STEPHAN-MAXWELL [16] [17] et la vérification des lois d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER [18] [19] à partir des résultats de la Part 1, et de la modélisation des non-linéarités des flux de diffusion. Il existe en la matière de nombreux travaux [20] [21] [22], où les lois sont souvent démontrées par linéarisation autour de l'équilibre. Nous mettrons en valeur l'originalité du deuxième principe de la thermodynamique tel qu'énoncé en section 11 de la Part 1, mais aussi certains résultats de la présente Part 2. Nous n'utiliserons pas la méthode de CHAPMAN-ENSKOG [23] [24], ni les travaux d'ECKART et MEIXNER [25] [26] [27].

## Références

1. Francis FER « Thermodynamique macroscopique, tomes I et II », Gordon and Breach, London, 1971
2. Ludwig BOLTZMANN (trad. A. GALLOTTI) « Leçons sur la théorie de gaz », Sceaux, J. Gabay, coll. « Grands classiques Gauthier-Villars », 1902
3. Lev LANDAU, Evgueni LIFCHITS « Statistical Physics », Pergamon Press, 1969
4. Paul LANGEVIN « La pensée et l'action », Les Editeurs Français Réunis, 1950
5. A.E. GREEN et P.M. NAGHDI « On basic equations for mixtures », The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, vol. 22, n°4 (1969) p. 427-438
6. L. LANDAU et E. LIFCHITZ « Mécanique des fluides », Editions MIR, Moscou, 1971
7. Jean SALENCON « Mécanique des milieux continus, Tome 1, Concepts généraux », Editions de l'Ecole Polytechnique, septembre 2007
8. Jean GARRIGUES « Fondements de la mécanique des milieux continus », Hermès Science Publications, 2007
9. Gérard GONTIER « Mécanique des milieux déformables, Principes et théorème généraux », Dunod Paris, 1969
10. Seshasai SRINIVASAN, M. Ziad SAGHIR « Thermodiffusion in multicomponent mixtures - thermodynamic, algebraic and neuro-computing models », Springer, 2013, chapter 2 Thermodiffusion models, p. 13
11. 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
12. Michaël BERHANU, dans sa thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure « Magnétohydrodynamique turbulente dans les métaux liquides », Université Pierre et Marie CURIE, 2008
13. Francis HALBWACHS « Théorie relativiste des fluides à spin », Gauthier-Villars, Paris 1960
14. Henri ARZELIES « Fluides relativistes - Principes généraux, équations fondamentales », Masson Ed., Paris, 1971
15. Stanislaw SIENIUTYCZ « From a least action principle to mass action law and extended affinity », Chemical Eng. Science, 42, 11 (1987) P. 2697-2711
16. James Clerk MAXWELL « On the dynamical theory of gases », The scientific papers of J.C. MAXWELL, 2 (1965) 26-78

17. Josef STEFAN « Uber das gleichgewicht und bewegung, insbesondere die diffusion von gemischen », Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien, 2te abteilung a 63 (1871) 63-124 James Clerk MAXWELL « On the dynamical theory of gases », The scientific papers of J.C. MAXWELL, 2 (1965) 26-78
18. Lars ONSAGER « Reciprocal relations in irreversible thermodynamics I », Physical review, 37, 2 (1931) 405-426
19. Lars ONSAGER « Reciprocal relations in irreversible thermodynamics II », Physical review, 38 (1931) 2265-2279
20. Ilya PRIGOGINE « Introduction to thermodynamics of irreversible processes », Dunod Ed., 1968
21. Sybren Ruurds De GROOT, Peter MAZUR « Non-equilibrium thermodynamics », Dover publications, 1984
22. Peter MAZUR, Ilya PRIGOGINE « Thermodynamique des effets thermomagnétiques et galvanomagnétiques », J. Phys. Radium, 12, 5 (1951) 616-620
23. David ENSKOG « Kinetische theorie der vorgänge in mässig verdünnten gasen », Uppsala University, 1917
24. Sydney CHAPMAN, Thomas George COWLING « The mathematical theory of non-uniform gases », Cambridge University press, 1970
25. Ilya PRIGOGINE « Le domaine de validité de la thermodynamique des phénomènes irréversibles », Physica, 15, 1-2 (1949) 272-284
26. David JOU, José CASAS-VAZQUEZ, Georgy LEBON « Extended irreversible thermodynamics: an overview of recent bibliography », Journal of non-equilibrium thermodynamics, 17, 4 (1992) 383-396
27. Georgy LEBON, David JOU, José CASAS-VAZQUEZ « Questions and answers about a thermodynamic theory of the 3<sup>rd</sup> type », Contemporary physics, 33, 1 (1992) 41-51