



HAL
open science

Dynamique des mélanges fluides continus Part 3 : Nouvelle modélisation des forces d'interaction entre molécules et des non-linéarités de la diffusion

Christian Fonteix, Michel Feidt, Mauricio Camargo

► **To cite this version:**

Christian Fonteix, Michel Feidt, Mauricio Camargo. Dynamique des mélanges fluides continus Part 3 : Nouvelle modélisation des forces d'interaction entre molécules et des non-linéarités de la diffusion. 2020. hal-02877862

HAL Id: hal-02877862

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-02877862>

Preprint submitted on 22 Jun 2020

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

Dynamique des mélanges fluides continus

Part 3 : Nouvelle modélisation des forces d'interaction entre molécules et des non-linéarités de la diffusion

C. FONTEIX, M. FEIDT, M. CAMARGO

Lorraine University, France

Abstract

In this continuation of Parts 1 and 2, we show that the relations of STEFAN-MAXWELL and the laws of ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER are consequences of the second principle of thermodynamics and of the postulate that we proposed in section 11 of Part 1. Moreover, still based on this principle and postulate, we present a model for the non-linearities of diffusion flows and interaction forces between molecules. We make the hypothesis that these nonlinearities are essentially due to the non-elasticity of the shocks between molecules, linked to the rheological behavior of the continuous fluid mixture.

Résumé

Dans cette suite des Part 1 et 2, nous montrons que les relations de STEFAN-MAXWELL et les lois d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER sont des conséquences du deuxième principe de la thermodynamique et du postulat que nous avons proposés en section 11 de la Part 1. De plus, toujours à partir de ce principe et de ce postulat, nous présentons un modèle pour les non-linéarités des flux de diffusion et des forces d'interaction entre molécules. Nous faisons l'hypothèse que ces non-linéarités sont dues essentiellement à la non élasticité des chocs entre molécules, liée au comportement rhéologique du mélange fluide continu.

1 Introduction

Ce papier, suite des Part 1 et 2, a un objectif principal : démontrer les lois de STEFAN-MAXWELL et de ONSAGER sans linéarisation locale, ni usage de techniques spéciales. Il existe cependant trois autres objectifs secondaires. Le premier est de justifier l'écriture du deuxième principe de la thermodynamique proposé en section 11 de la Part 1, pour les mélanges fluides continus, mais aussi du postulat présenté dans cette même section. Cette écriture est nouvelle et mérite d'être validée dans le présent papier. Le deuxième est de montrer, à l'aide de ce deuxième principe de la thermodynamique, l'unicité de différents aspects de la thermodynamique du non-équilibre, c'est-à-dire qu'il est possible de les démontrer à l'aide de ce deuxième principe sans faire appel ni à la thermodynamique statistique, ni à la théorie cinétique de MAXWELL-BOLTZMAN, ni à la théorie des fluctuations, ni à la réversibilité microscopique. Cet aspect est également nouveau.

Le troisième objectif est de modéliser les non-linéarités des flux de diffusion et des forces d'interaction entre molécules, toujours à l'aide du deuxième principe de la thermodynamique et du postulat proposés en Part 1. Ce troisième objectif est également original. Ainsi, en section 3, nous rappellerons les formes classiques des relations de STEFAN-MAXWELL, que nous démontrerons en conditions générales dans la section 4 en même temps que la modélisation des non-linéarités des flux de diffusion et des forces d'interaction entre molécules. En section 5, nous verrons que les lois d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER se déduisent de l'application du deuxième principe de la thermodynamique et du postulat proposés en section 11 de la Part 1, y compris leurs non linéarités. Donc, de nombreux aspects de recherche abordés dans ce papier sont nouveaux et scientifiquement originaux.

2 Passage des grandeurs massiques aux grandeurs molaires et loi de FICK

Nous avons déjà vu en Part 1 le passage de certaines grandeurs massiques aux grandeurs molaires correspondantes. Le lien entre les concentrations molaires et massiques est donné par (I-2) pour le constituant i (c'est-à-dire $\rho x_i = C_m y_i M_i$) et par (I-3) pour l'ensemble du mélange fluide ($\rho = C_m M_m$), la masse volumique n'étant rien d'autre que la concentration massique moyenne et la masse molaire moyenne M_m étant donnée par (I-5) et (I-6) ($\frac{1}{M_m} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{M_i}$; $M_m = \sum_{i=1}^n y_i M_i$). Celui entre les titres molaires y_i et massique x_i se déduit des relations citées précédemment :

$$x_i = \frac{y_i M_i}{M_m} = \frac{y_i M_i}{\sum_{i=1}^n y_i M_i} \quad (\text{III-1})$$

Où M_i est la masse molaire du constituant i . L'enthalpie libre de GIBBS massique G apparait en (I-12), ses dérivées par rapport à la température et la pression en (I-14) et (I-13) pour ses grandeurs partielles, et sa différentielle par (I-16). Si G^* est l'enthalpie libre de GIBBS molaire, nous avons :

$$\left. \begin{aligned} G^* = M_m G = M_m \sum_{i=1}^n x_i \mu_i = M_m \sum_{i=1}^n \frac{y_i M_i}{M_m} \mu_i = \sum_{i=1}^n y_i (M_i \mu_i) = \sum_{i=1}^n y_i \mu_i^* \\ \mu_i^* = M_i \mu_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-2})$$

Où μ_i^* et μ_i sont les potentiels chimiques molaire et massique du constituant i , dont les dérivées sont :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} = M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{M_i}{\rho_i} = V_{mi} \\ \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} = M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -M_i S_i = -S_i^* \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-3})$$

Où V_{mi} est le volume molaire du constituant i dans le mélange et S_i^* son entropie molaire. La différentielle de G^* est donnée par :

$$dG^* = \sum_{i=1}^n y_i V_{mi} dP - \sum_{i=1}^n y_i S_i^* dT + \sum_{i=1}^n y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} dy_j + \sum_{i=1}^n \mu_i^* dy_i \quad (\text{III-4})$$

Où $\sum_{i=1}^n y_i V_{mi}$ est le volume molaire du mélange fluide et $\sum_{i=1}^n y_i S_i^*$ son entropie molaire. La relation de GIBBS-DUHEM s'écrit ici :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} dy_j &= 0 \\ \sum_{i=1}^n y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{grad}(y_j) &= 0 \end{aligned} \right] \quad (III-5)$$

Lorsque nous sommes à température et pression constantes nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} (d\mu_i^*)_{T,P} &= \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} dy_j = M_i (d\mu_i)_{T,P} = M_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j \\ \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{grad}(y_j) &= M_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) \end{aligned} \right] \quad (III-6)$$

Nous pouvons en déduire $\sum_{i=1}^n y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} dy_j = 0 = \sum_{i=1}^n y_i M_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j = M_m \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j$ et donc que la relation de GIBBS-DUHEM a la même structure en grandeurs molaires ou massiques. La relation (III-6) est importante pour exprimer le flux de diffusion massique à température, pression constantes et sans phénomènes électromagnétiques. La loi de FICK est linéaire, et pour la retrouver nous devons éliminer les non linéarités dans l'expression (I-64) de la Part 1 : $\vec{Y}_i = 0 \forall i$. Ceci est possible pour les solutions diluées. Compte tenu des simplifications indiquées plus haut, (I-64) devient :

$$\vec{J}_i = -\lambda_i \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) = -\lambda C_m y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{grad}(y_j) = M_i \vec{J}_i^* \quad (III-7)$$

Car $\lambda_i = \lambda \forall i$. Cependant, \vec{J}_i^* n'est pas le vrai flux molaire de diffusion car un flux de diffusion est défini par rapport à une vitesse moyenne. Un flux molaire de diffusion doit se rapporter à une vitesse moyenne des molécules pondérée par leur nombre, or \vec{u} est une moyenne pondérée par les masses :

$$\left. \begin{aligned} \rho x_i \vec{u}_i &= M_i C_m y_i \vec{u}_i = \rho x_i \vec{u} + \vec{J}_i = M_i C_m y_i \vec{u} + M_i \vec{J}_i^* \\ C_m y_i \vec{u}_i &= C_m y_i \vec{w} + \vec{I}_i \end{aligned} \right] \quad (III-8)$$

Où \vec{w} est la vitesse moyenne des molécules pondérée par leur nombre et \vec{I}_i le flux molaire de diffusion :

$$\left. \begin{aligned} \vec{w} &= \sum_{i=1}^n y_i \vec{u}_i \\ \sum_{i=1}^n \vec{I}_i &= 0 \end{aligned} \right] \quad (III-9)$$

La différence importante entre \vec{I}_i et \vec{J}_i^* est que $\sum_{i=1}^n \vec{J}_i^* \neq 0$. A l'aide de (III-8) et (III-9) nous déduisons :

$$\left. \begin{aligned} C_m y_i \vec{u}_i &= C_m y_i \vec{u} + \vec{J}_i^* = C_m y_i \vec{w} + \vec{I}_i \\ C_m (\vec{w} - \vec{u}) &= \sum_{i=1}^n \vec{J}_i^* \end{aligned} \right] \quad (III-10)$$

Ce qui impose :

$$\vec{I}_i = \vec{J}_i^* - C_m y_i (\vec{w} - \vec{u}) = \vec{J}_i^* - y_i \sum_{j=1}^n \vec{J}_j^* \quad (III-11)$$

Compte tenu de (III-7) et (III-2), nous obtenons (toujours à température et pression constantes) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{I}_i &= -\frac{\lambda C_m y_i}{M_i} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) + y_i \sum_{j=1}^n \frac{\lambda C_m y_j}{M_j} \sum_{k=1}^n \frac{\partial \mu_j^*}{\partial y_k} \overrightarrow{\text{grad}}(y_k) \\ \vec{I}_i &= -\lambda C_m y_i \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{M_i} \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) - \frac{y_j}{M_j} \sum_{k=1}^n \frac{\partial \mu_j^*}{\partial y_k} \overrightarrow{\text{grad}}(y_k) \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{III-12})$$

Le potentiel chimique peut être exprimé sous la forme, avec un coefficient d'activité γ_i^a (défini à partir de la fugacité dans le cas d'un gaz) :

$$\mu_i^* = \mu_{iP}^* + RT \ln(\gamma_i^a y_i) \quad (\text{III-13})$$

Où μ_{iP}^* est le potentiel chimique du constituant i pur dans des conditions adéquates de température et de pression, celles-ci dépendant de l'état thermodynamique du fluide (liquide ou gaz), avec :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_i} &= RT \left(\frac{1}{\gamma_i^a} \frac{\partial \gamma_i^a}{\partial y_i} + \frac{1}{y_i} \right) \\ \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} &= \frac{RT}{\gamma_i^a} \frac{\partial \gamma_i^a}{\partial y_j} \quad j \neq i \end{aligned} \right] \quad (\text{III-14})$$

L'équation (III-12) devient, à l'aide de (III-14) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{I}_i &= -\lambda C_m RT y_i \left(\frac{\overrightarrow{\text{grad}}(y_i)}{y_i M_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{\gamma_i^a M_i} \frac{\partial \gamma_i^a}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) - \frac{\overrightarrow{\text{grad}}(y_j)}{M_j} - \frac{y_j}{\gamma_j^a M_j} \sum_{k=1}^n \frac{\partial \gamma_j^a}{\partial y_k} \overrightarrow{\text{grad}}(y_k) \right) \right) \\ \vec{I}_i &= -\frac{\lambda C_m RT}{M_i} \left(\overrightarrow{\text{grad}}(y_i) + y_i \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{1}{\gamma_i^a} \frac{\partial \gamma_i^a}{\partial y_j} - \frac{M_i}{M_j} \right) \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) - \frac{y_j M_i}{\gamma_j^a M_j} \sum_{k=1}^n \frac{\partial \gamma_j^a}{\partial y_k} \overrightarrow{\text{grad}}(y_k) \right) \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{III-15})$$

Si le fluide est un mélange liquide formé d'un solvant et de solutés très dilués ($y_i \ll 1 \forall i$), l'équation (III-15) se simplifie en la loi de FICK exprimée pour le flux massique de diffusion du soluté i .

$$\vec{I}_i = -\frac{\lambda C_m RT}{M_i} \overrightarrow{\text{grad}}(y_i) = -D_i C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_i) \quad (\text{III-16})$$

Dans le cas $n = 2$, avec $y_1 = 1 - y_2$, nous pouvons réécrire (III-15) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{I}_1 &= -\frac{\lambda C_m RT y_1 (1-y_1)}{M_1} \left(\frac{1}{y_1} + \frac{1}{\gamma_1^a} \left(\frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_1} - \frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_2} \right) \right) \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) - \frac{\lambda C_m RT y_1 (1-y_1)}{M_2} \left(\frac{1}{y_2} + \frac{1}{\gamma_2^a} \left(\frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_2} - \frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_1} \right) \right) \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) \\ \vec{I}_1 &= -\lambda C_m RT y_1 (1-y_1) \left(\frac{M_m}{y_1 M_1 y_2 M_2} + \frac{1}{\gamma_1^a M_1} \left(\frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_1} - \frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_2} \right) + \frac{1}{\gamma_2^a M_2} \left(\frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_2} - \frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_1} \right) \right) \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) \\ \vec{I}_1 &= -\frac{\lambda C_m M_m RT}{M_1 M_2} \left(1 + y_1 (1-y_1) \left(\frac{M_2}{\gamma_1^a M_m} \left(\frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_1} - \frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_2} \right) + \frac{M_1}{\gamma_2^a M_m} \left(\frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_2} - \frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_1} \right) \right) \right) \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) \\ \vec{I}_1 &= -D_{12} C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) \end{aligned} \right] \quad (\text{III-17})$$

Ceci impose :

$$\left. \begin{aligned} D_{12} &= \frac{\lambda RT M_m}{M_1 M_2} \left(1 + y_1 (1-y_1) \left(\frac{M_2}{\gamma_1^a M_m} \left(\frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_1} - \frac{\partial \gamma_1^a}{\partial y_2} \right) + \frac{M_1}{\gamma_2^a M_m} \left(\frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_2} - \frac{\partial \gamma_2^a}{\partial y_1} \right) \right) \right) = D_{21} \\ \vec{I}_2 &= -D_{21} C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_2) \end{aligned} \right] \quad (\text{III-18})$$

Où D_{12} est le coefficient de diffusion du constituant 1 dans 2, qui tend vers $\frac{\lambda RT M_m}{M_1 M_2}$ si y_1 tend vers 0.

Le flux de diffusion massique \vec{J}_1 , rapporté à la vitesse moyenne \vec{u} (pondérée par les masses), est donné par l'équation (III-7). L'application de (III-14) conduit à écrire (toujours pour $n = 2$) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_1 &= -\lambda RT C_m y_1 \left(\frac{1}{\gamma_2^\alpha} \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_1} + \frac{1}{y_1} - \frac{1}{\gamma_2^\alpha} \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_2} \right) \overrightarrow{grad}(y_1) = -D_{12}^* \rho \overrightarrow{grad}(y_1) \\ D_{12}^* &= \frac{\lambda RT}{M_m} \left(1 + \frac{y_1}{\gamma_2^\alpha} \left(\frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_1} - \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_2} \right) \right) = D_{21}^* = \frac{\lambda RT}{M_m} \left(1 + \frac{y_2}{\gamma_2^\alpha} \left(\frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_2} - \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_1} \right) \right) \\ \vec{J}_2 &= -D_{21}^* \rho \overrightarrow{grad}(y_2) \end{aligned} \right\} \quad (III-19)$$

Où D_{12}^* est un pseudo coefficient de diffusion. La relation $\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = 0$ (ou $D_{12}^* = D_{21}^*$) est assurée par celle de GIBBS-DUHEM. En effet, $\sum_{i=1}^2 y_i \sum_{j=1}^2 \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{grad}(y_j) = 0 = \sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{\gamma_i^\alpha} \sum_{j=1}^2 \frac{\partial \gamma_i^\alpha}{\partial y_j} \overrightarrow{grad}(y_j)$ compte tenu de (III-14), ce qui donne $\frac{y_1}{\gamma_2^\alpha} \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_1} \overrightarrow{grad}(y_1) - \frac{y_1}{\gamma_2^\alpha} \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_2} \overrightarrow{grad}(y_1) + \frac{y_2}{\gamma_2^\alpha} \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_1} \overrightarrow{grad}(y_1) - \frac{y_2}{\gamma_2^\alpha} \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_2} \overrightarrow{grad}(y_1) = 0$ où $\frac{y_1}{\gamma_2^\alpha} \left(\frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_1} - \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_2} \right) = \frac{y_2}{\gamma_2^\alpha} \left(\frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_2} - \frac{\partial \gamma_2^\alpha}{\partial y_1} \right)$ puisque $y_2 = 1 - y_1$ (I-1) et $\overrightarrow{grad}(y_2) = -\overrightarrow{grad}(y_1)$.

Toutes les expressions ci-dessus sont une forme très simplifiée de la diffusion. La réalité est plus proche des équations de STEFAN-MAXWELL.

3 Relations de STEFAN-MAXWELL

De nombreux auteurs ont étudiés la diffusion de plusieurs constituants dans un mélange fluide continu [1] [2] [3] [4] [5]. La loi de FICK est surtout applicable pour des solutés très dilués dans un solvant liquide, donc des contre exemples ont été obtenus expérimentalement [6]. Pour ces cas, STEFAN et MAXWELL ont proposés une équation plus générale [7] [8]. Cette expression a été obtenue à partir de considérations issues de la cinétique des gaz de MAXWELL-BOLTZMAN [9] [10] : conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique totales lors de la collision élastique de deux molécules. A l'échelle moléculaire, l'équation qui régit la dynamique d'un gaz est celle de BOLTZMANN [11] [12] [13]. Sa résolution, en vue de la détermination des forces volumiques s'exerçant sur le constituant i , nécessite l'utilisation de la méthode de CHAPMAN-ENSKOG (méthode de perturbation) [14] [15]. L'équation de STEFAN-MAXWELL est obtenue en supposant que la somme des forces volumiques d'interaction entre le constituant i et les autres est nulle. La théorie des collisions élastiques indique que la contrainte volumique de cisaillement de j sur i (force de frottement) est indépendante de la rhéologie d'ensemble et est égale à $C_m RT y_j y_i \frac{\vec{u}_j - \vec{u}_i}{D_{ij}}$. La somme de cette contrainte est nulle sur le fluide :

$$\left. \begin{aligned} C_m RT \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n y_j y_i \frac{\vec{u}_j - \vec{u}_i}{D_{ij}} = C_m RT \sum_{i=1}^n y_i \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j \vec{u}_j}{D_{ij}} - C_m RT \sum_{j=1}^n y_j \sum_{i=1, i \neq j}^n \frac{y_i \vec{u}_i}{D_{ij}} = 0 \\ D_{ij} = D_{ji} \end{aligned} \right\} \quad (III-20)$$

Les forces volumiques qui contrebalancent cette contrainte sont thermodynamique et électromagnétique. Leurs sommes sur tous les constituants doivent aussi être nulles. Selon (II-59), (I-15) et (I-2), la force thermodynamique s'exerçant sur le constituant i est :

$$\left. \begin{aligned} & -\rho x_i T \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) - \frac{\rho x_i H_i}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) = -\rho x_i \overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i) - \rho x_i S_i \overrightarrow{\text{grad}}(T) \\ & = -C_m \gamma_i \left(\overrightarrow{\text{grad}}(\mu_i^*) + S_i^* \overrightarrow{\text{grad}}(T) \right) = -\beta_i \overrightarrow{\text{grad}}(P) - C_m \gamma_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-21})$$

Où S_i^* est l'entropie molaire du constituant i . Compte tenu de la relation de GIBBS (III-5), la somme sur i de (III-21) est $-\overrightarrow{\text{grad}}(P)$, la force de pression, qui n'est pas nulle. Pour avoir une somme nulle, et pour nous rapprocher de ce que l'on trouve dans [16], nous exprimerons la somme des forces thermodynamique et électromagnétique par unité de volume s'exerçant sur le constituant i par :

$$\left. \begin{aligned} & \rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) - C_m RT k_{Ti} \overrightarrow{\text{grad}}(T) + C_m RT \frac{x_i - \beta_i}{P} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - C_m \gamma_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) \\ & \sum_{i=1}^n k_{Ti} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-22})$$

Le bilan des forces d'interaction entre espèces s'exerçant sur le constituant i est donc, avec (I-2) :

$$\left. \begin{aligned} & C_m RT \sum_{j=1}^n \gamma_j y_i \frac{\vec{u}_j - \vec{u}_i}{D_{ij}} + C_m M_i \gamma_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) - C_m RT k_{Ti} \overrightarrow{\text{grad}}(T) \\ & + C_m RT \frac{x_i - \beta_i}{P} \overrightarrow{\text{grad}}(P) - C_m \gamma_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-23})$$

Compte tenu de (III-15), $\gamma_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i^*}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) = RT \left(\overrightarrow{\text{grad}}(y_i) + \frac{\gamma_i}{\gamma_i} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \gamma_i}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) \right)$. Avec (III-8) :

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \gamma_j y_i \frac{\vec{u}_j - \vec{u}_i}{D_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j y_i}{D_{ij}} \left(\vec{u} + \frac{\vec{J}_j}{\rho x_j} - \vec{u} - \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) = \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j y_i}{D_{ij}} \left(\frac{\vec{J}_j}{\rho x_j} - \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) \\ & = \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j y_i}{D_{ij}} \left(\vec{w} + \frac{\vec{I}_j}{C_m \gamma_j} - \vec{w} - \frac{\vec{I}_i}{C_m \gamma_i} \right) = \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j y_i}{D_{ij}} \left(\frac{\vec{I}_j}{C_m \gamma_j} - \frac{\vec{I}_i}{C_m \gamma_i} \right) \\ & = \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_i \vec{J}_j^* - \gamma_j \vec{J}_i^*}{C_m D_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_i \vec{I}_j - \gamma_j \vec{I}_i}{C_m D_{ij}} = -\frac{M_i \gamma_i}{RT} (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \\ & + k_{Ti} \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \frac{x_i - \beta_i}{P} \overrightarrow{\text{grad}}(P) + \overrightarrow{\text{grad}}(y_i) + \frac{\gamma_i}{\gamma_i} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \gamma_i}{\partial y_j} \overrightarrow{\text{grad}}(y_j) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-24})$$

Ces équations sont celles de STEFAN-MAXWELL. Nous constatons qu'elles sont les mêmes, que le flux molaire soit référé à la vitesse moyenne molaire ou à la vitesse moyenne en masse (vitesse hydrodynamique). Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire en conditions isobare ($\overrightarrow{\text{grad}}(P) = 0$), isotherme ($\overrightarrow{\text{grad}}(T) = 0$), sans phénomène électromagnétique ($\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B} = 0$) et en solution idéale, même pour un gaz, ($\gamma_i = 1 \forall i$), les équations de STEFAN-MAXWELL se réduisent à :

$$\sum_{j=1}^n \frac{\gamma_i \vec{J}_j^* - \gamma_j \vec{J}_i^*}{C_m D_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_i \vec{I}_j - \gamma_j \vec{I}_i}{C_m D_{ij}} = \overrightarrow{\text{grad}}(y_i) \quad (\text{III-25})$$

Ces expressions sont couramment présentées et utilisées dans la littérature [16] [17] [18]. Elles peuvent être présentées sous forme matricielle [16] [19].

La résolution du système (III-25) s'effectue sous forme matricielle [20] [21]. Il existe n équations (III-25), dont la somme sur tous les constituants est nulle. Nous devons éliminer l'une d'entre elles, par exemple

celle pour $i = n$. Le fait de choisir le constituant n n'a aucune importance, puisque nous pouvons placer les constituants dans un ordre quelconque. Nous écrivons (III-25) sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \vec{I}_n &= -\sum_{i=1}^{n-1} \vec{I}_i = -\vec{I}_i - \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \vec{I}_j \\ y_n &= 1 - \sum_{j=1}^{n-1} y_j = 1 - y_i - \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} y_j \\ C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_i) &= y_i \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \frac{\vec{I}_j}{D_{ij}} + y_i \frac{\vec{I}_n}{D_{in}} - \vec{I}_i \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \frac{y_j}{D_{ij}} - \vec{I}_i \frac{y_n}{D_{in}} \quad i \neq n \\ C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_i) &= y_i \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right) \vec{I}_j - \vec{I}_i \left(\frac{1}{D_{in}} + \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right) y_j \right) \quad i \neq n \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-26})$$

Si nous posons $\vec{I} = (\vec{I}_1 \quad \dots \quad \vec{I}_{n-1})$ et :

$$\left. \begin{aligned} \vec{A}_1^T &= \left(-\frac{1}{D_{1n}} - \sum_{j=2}^{n-1} \frac{(D_{1n}-D_{1j})y_j}{D_{1n}D_{1j}} \quad \frac{y_1(D_{1n}-D_{12})}{D_{1n}D_{12}} \quad \dots \quad \frac{y_1(D_{1n}-D_{1,n-1})}{D_{1n}D_{1,n-1}} \right) \\ \vec{A}_i^T &= \left(\frac{y_i(D_{in}-D_{i1})}{D_{in}D_{i1}} \quad \dots \quad \frac{y_i(D_{in}-D_{i,i-1})}{D_{in}D_{i,i-1}} \quad -\frac{1}{D_{in}} - \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \frac{(D_{in}-D_{ij})y_j}{D_{in}D_{ij}} \quad \frac{y_i(D_{in}-D_{i,i+1})}{D_{in}D_{i,i+1}} \quad \dots \quad \frac{y_i(D_{in}-D_{i,n-1})}{D_{in}D_{i,n-1}} \right) \\ \vec{A}_{n-1}^T &= \left(\frac{y_{n-1}(D_{n-1,n}-D_{n-1,1})}{D_{n-1,n}D_{n-1,1}} \quad \dots \quad \frac{y_{n-1}(D_{n-1,n}-D_{n-1,n-2})}{D_{n-1,n}D_{n-1,n-2}} \quad -\frac{1}{D_{n-1,n}} - \sum_{j=1}^{n-2} \frac{(D_{n-1,n}-D_{n-1,j})y_j}{D_{n-1,n}D_{n-1,j}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-27})$$

Alors (III-26) devient :

$$C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_i) = \vec{I} \vec{A}_i \quad i \in \{1 \quad \dots \quad n-1\} \quad (\text{III-28})$$

En posant $\vec{G} = (C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) \quad \dots \quad C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_{n-1}))$ et $\vec{A} = (\vec{A}_1 \quad \dots \quad \vec{A}_{n-1})$, nous obtenons :

$$\vec{G} = \vec{I} \vec{A} \quad (\text{III-29})$$

Où \vec{G} et \vec{I} sont des matrices $3x(n-1)$ et \vec{A} une matrice $(n-1)x(n-1)$. Si \vec{A} est inversible, alors :

$$\vec{I} = \vec{G} \vec{A}^{-1} \quad (\text{III-30})$$

A titre d'exemple, \vec{A} est inversible s'il s'agit d'une matrice à diagonale dominante, c'est-à-dire si $\frac{ny_i}{D_{in}} >$

$\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_i - y_j}{D_{ij}} \forall i$. Le calcul de \vec{I}_n est donné par la première ligne de (III-26).

Certains auteurs envisagent des formes non linéaires des équations de diffusion [22]. Rappelons que nous avons montré en conclusion de la Part 1, équation (I-72), que cela était possible.

Dans le cas $n = 2$, avec $y_1 = 1 - y_2$, nous pouvons réécrire (III-25) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_1 \vec{I}_2 - y_2 \vec{I}_1}{C_m D_{12}} &= \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) = \frac{-y_1 \vec{I}_1 - (1-y_1) \vec{I}_1}{C_m D_{12}} = -\frac{\vec{I}_1}{C_m D_{12}} \\ \vec{I}_1 &= -D_{12} C_m \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-31})$$

Ce qui est identique à (III-17). Nous avons vu en (III-18), qu'en conditions simplifiées (isobare, isotherme, sans phénomène électromagnétique et en solutions idéales, comme ici) $D_{12} = \frac{\lambda RT M_m}{M_1 M_2}$.

Dans les mêmes conditions, (III-25) devient aussi, avec (I-11) ($\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = 0$) et (I-3) ($\rho = C_m M_m$) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_1 \vec{J}_2^* - y_2 \vec{J}_1^*}{C_m D_{12}} &= \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) = \frac{y_1 \frac{\vec{J}_2}{M_2} - y_2 \frac{\vec{J}_1}{M_1}}{C_m D_{12}} = -\frac{\frac{y_1 M_1}{M_1 M_2} + \frac{y_2 M_2}{M_1 M_2}}{C_m D_{12}} \vec{J}_1 = -\frac{M_m}{C_m D_{12} M_1 M_2} \vec{J}_1 \\ \vec{J}_1 &= -\frac{C_m D_{12} M_1 M_2}{M_m} \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) = -\frac{D_{12} M_1 M_2}{M_m^2} \rho \overrightarrow{\text{grad}}(y_1) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-32})$$

Ce qui conduit à, par comparaison avec (III-19), et compte tenu de (III-18) :

$$D_{12}^* = \frac{D_{12} M_1 M_2}{M_m^2} = \frac{\lambda RT M_m}{M_1 M_2} \frac{M_1 M_2}{M_m^2} = \frac{\lambda RT}{M_m} \quad (\text{III-33})$$

Ce qui est parfaitement conforme à (III-19).

Notons que l'équation de STEFAN-MAXWELL ne prend pas en compte d'éventuelles non linéarités de diffusion. C'est une question que nous devons maintenant résoudre à l'aide d'une modélisation des forces d'interaction entre molécules de constituants différents.

4 Modélisation générale et originale des forces volumiques d'interaction entre molécules

En Part 1 nous avons énoncé et appliqué le postulat : « **Il est possible de présenter la densité volumique du flux de production d'entropie sous la forme de produits scalaires de vecteurs ou de matrices, afin d'appliquer le deuxième principe de la thermodynamique en prenant en compte tous les couplages, si nous ajoutons une expression nulle, ou une expression à un produit scalaire tout en le retranchant à un autre.** »

Toujours en Part 1, nous avons proposé plusieurs exemples d'introduction de termes nuls ou compensés, faisant apparaître quelques couplages. Nous allons compléter ceci par l'introduction de nouveaux termes dans l'expression de la production volumique d'entropie.

La force d'interaction moléculaire, signalée en section précédente et donnée par la résolution de l'équation de BOLTZMANN à l'aide de la méthode de CHAPMAN-ENSKOG, peut être comparée à celle déjà utilisée en Part 2, équation (II-61). Une similitude commune est que leur somme sur tous les constituants est nulle (III-20). Cependant, nous avons précisé, en Part 2, que \vec{F}_{1i} ne représente pas la totalité de la force volumique d'interaction exercée sur i par tous les autres constituants. Dans le cas de deux constituants la force $C_m RT \sum_{j=1}^n y_j y_i \frac{\vec{u}_j - \vec{u}_i}{D_{ij}}$ s'exerçant sur le constituant 1 est égale à $-\frac{\vec{J}_1}{\lambda}$, compte tenu de (III-18) quand

$y_1 \ll 1$. Celle s'exerçant sur le constituant 2 est $-\frac{\vec{J}_2}{\lambda}$. Plus généralement, nous considérons que la force volumique $-\frac{\vec{J}_i}{\lambda} = -\frac{\rho x_i}{\lambda} (\vec{u}_i - \vec{u})$ appliquée à i correspond au frottement qu'exerce le mélange fluide, car

la vitesse relative moyenne de i par rapport au mélange est $\frac{\vec{J}_i}{\rho x_i}$. De ce fait, nous ferons l'hypothèse que cette force est incluse dans le tenseur des contraintes de cisaillement $\bar{\tau}_i$ attribué aux molécules de type i (II-61). Nous considérons donc que $\overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau}_i) = \varphi_i \overrightarrow{grad}^T(\bar{\tau}) - \frac{\vec{J}_i}{\lambda}$, où φ_i est la proportion de force due à la rhéologie s'appliquant au constituant i . La force \vec{F}_{li} est donc le surplus de cette force volumique correspondant à, dans le cas d'un fluide Newtonien :

$$\vec{F}_{li} = C_m RT \sum_{j \neq i}^n y_j y_i \frac{\vec{u}_j - \vec{u}_i}{D_{ij}} - \left(-\frac{\vec{J}_i}{\lambda} \right) = C_m RT \sum_{j \neq i}^n \frac{y_j y_i}{D_{ij}} \left(\frac{\vec{J}_j}{\rho x_j} - \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) + \frac{\vec{J}_i}{\lambda} \quad (\text{III-34})$$

Cette force, due à une partie des collisions (pas forcément élastiques) entre molécules, peut être interprétée comme un frottement entre couches de fluide, comme la contrainte de cisaillement. Ainsi, nous pensons pouvoir lier \vec{F}_{li} au tenseur des contraintes de cisaillement $\bar{\tau}$. Or, il s'agit d'une force thermodynamique dont la production volumique d'entropie par frottement $\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \vec{F}_{li}^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i}$ doit être ajoutée à la production volumique d'entropie par diffusion. Mais alors, il faut retrancher le même terme à la production volumique d'entropie par frottement. Cette expression fait partie de la production volumique d'entropie du constituant i , équations (II-93) et (II-95) en Part 2. Nous ajouterons aussi $\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n (\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i)^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} = 0$ à $\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \vec{F}_{li}^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i}$, où les éléments de \vec{Y}_i ont la dimension de l'inverse d'un temps. La production volumique d'entropie par frottement est :

$$\frac{\bar{\tau} \circ \bar{D}}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \vec{F}_{li}^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n (\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i)^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} = \frac{\bar{\tau} \circ \bar{D}}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n (\vec{F}_{li} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i)^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \quad (\text{III-35})$$

Nous verrons plus loin l'importance du terme \vec{Y}_i . Nous réécrivons (III-35) sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} & \bar{\tau} \circ \bar{D} + \sum_{i=1}^n (-\vec{F}_{li} - \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i)^T \bar{Z}_i^{-1} \bar{Z}_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} = \bar{\tau}^\boxplus \circ \bar{D}^\boxplus \\ & = \left(\bar{\tau} \quad -\bar{Z}_1^{-T} (\vec{F}_{l1} + \vec{Y}_1 \wedge \vec{J}_1) \quad \dots \quad -\bar{Z}_n^{-T} (\vec{F}_{ln} + \vec{Y}_n \wedge \vec{J}_n) \right) \circ \left(\bar{D} \quad \frac{\bar{Z}_1 \vec{J}_1}{\rho x_1} \quad \dots \quad \frac{\bar{Z}_n \vec{J}_n}{\rho x_n} \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{III-36})$$

Où les matrices 3×3 \bar{Z}_i sont inversibles. La dimension de leurs éléments est l'inverse d'une longueur afin que celle de $\vec{F}_{li} \bar{Z}_i^{-1}$ soit une force par unité de surface (comme $\bar{\tau}$) et celle de $\frac{\bar{Z}_i \vec{J}_i}{\rho x_i}$ soit l'inverse d'un temps (comme \bar{D}). Nous verrons plus loin comment déterminer \bar{Z}_i et \vec{Y}_i . Les matrices $\bar{\tau}^\boxplus$ et \bar{D}^\boxplus ont des dimensions $3 \times (n+3)$. Par orthogonalisation, nous avons (en rappelant les définitions de $\bar{\tau}^\boxplus$ et \bar{D}^\boxplus) :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau}^\boxplus &= \left(\bar{\tau} \quad -\bar{Z}_1^{-T} (\vec{F}_{l1} + \vec{Y}_1 \wedge \vec{J}_1) \quad \dots \quad -\bar{Z}_n^{-T} (\vec{F}_{ln} + \vec{Y}_n \wedge \vec{J}_n) \right) \\ \bar{D}^\boxplus &= \left(\bar{D} \quad \frac{\bar{Z}_1 \vec{J}_1}{\rho x_1} \quad \dots \quad \frac{\bar{Z}_n \vec{J}_n}{\rho x_n} \right) \\ \bar{D}^\boxplus &= \bar{T} \bar{M} \\ \bar{M} \bar{M}^T &= \bar{\delta} \end{aligned} \right] \quad (\text{III-37})$$

Où \bar{T} est une matrice 3×3 , $\bar{\delta}$ la matrice unité de KRONECKER 3×3 et \bar{M} une matrice $3 \times (n+3)$ orthogonale et normée. Usuellement \bar{T} est une matrice triangulaire. Le nombre d'inconnues permettant de déterminer

\bar{T} et \bar{M} sont $6 + 3(n + 3)$, 6 pour \bar{T} et $3(n + 3)$ pour \bar{M} . Le nombre d'équation est $6 + 3(n + 3)$, $3(n + 3)$ expressions donnant comme résultat chaque élément de \bar{D}^{\square} , plus trois équations de normation des vecteurs de \bar{M} et trois autres pour l'orthogonalité entre les vecteurs de \bar{M} .

Si nous choisissons que \bar{T} soit une matrice symétrique définie positive, le nombre d'équations est le même, ainsi que le nombre d'inconnues. Les valeurs des \bar{Z}_i sont choisies pour que la propriété désirée de \bar{T} soit possible. En pratique, les \bar{Z}_i sont choisis tels que $\bar{D}^{\square} \bar{D}^{\square T}$ soit une matrice 3×3 symétrique définie positive. Nous décomposons alors cette matrice en valeurs propres / vecteurs propres :

$$\left. \begin{aligned} \bar{D}^{\square} \bar{D}^{\square T} &= \bar{T} \bar{M} \bar{M}^T \bar{T} = \bar{T}^2 = \bar{P} \bar{\Lambda} \bar{P}^T \\ \bar{P} \bar{P}^T &= \bar{\delta} = \bar{P}^T \bar{P} \\ \bar{T} &= \bar{P} \bar{\Lambda}^{\frac{1}{2}} \bar{P}^T \\ \bar{M} &= \bar{T}^{-1} \bar{D}^{\square} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-38})$$

Où \bar{P} est la matrice des vecteurs propres, $\bar{\Lambda}$ est la matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres de $\bar{D}^{\square} \bar{D}^{\square T}$ (nombres réels strictement positifs) et $\bar{\Lambda}^{\frac{1}{2}}$ la matrice diagonale dont les éléments sont les racines carrées de ces valeurs propres (réels positifs puisque $\bar{D}^{\square} \bar{D}^{\square T}$ est une matrice symétrique définie positive). Soit le polynôme caractéristique de \bar{T} :

$$\Xi(\lambda) = \det(\lambda \bar{\delta} - \bar{T}) = 0 = \lambda^3 - \chi_1 \lambda^2 + \chi_2 \lambda - \chi_3 \quad (\text{III-39})$$

Où $\chi_3 = \det(\bar{T})$. Le théorème de CAYLEY-HAMILTON indique que :

$$\Xi(\bar{T}) = 0 = \bar{T}^3 - \chi_1 \bar{T}^2 + \chi_2 \bar{T} - \chi_3 \bar{\delta} \quad (\text{III-40})$$

Cette expression montre que toute puissance de \bar{T} supérieure à 2 s'exprime en fonction de \bar{T}^2 , \bar{T} et $\bar{\delta}$. Si nous multiplions à droite $\Xi(\bar{T})$ par \bar{M} , nous obtenons :

$$\Xi(\bar{T}) \bar{M} = \bar{T}^2 \bar{D}^{\square} - \chi_1 \bar{T} \bar{D}^{\square} + \chi_2 \bar{D}^{\square} - \chi_3 \bar{M} = \bar{D}^{\square} \bar{D}^{\square T} \bar{D}^{\square} - \chi_1 \bar{T} \bar{D}^{\square} + \chi_2 \bar{D}^{\square} - \chi_3 \bar{T}^{-1} \bar{D}^{\square} \quad (\text{III-41})$$

Comme $\bar{\tau}^{\square} \circ \bar{D}^{\square}$ doit s'exprimer en une somme de produits scalaires de matrices identiques, il faut que $\bar{\tau}^{\square}$ soit une fonction linéaire de $\bar{T} \bar{D}^{\square}$, \bar{D}^{\square} et $\bar{T}^{-1} \bar{D}^{\square}$, c'est-à-dire :

$$\bar{\tau}^{\square} = \lambda_{V1} \bar{T} \bar{D}^{\square} + \lambda_{V2} \bar{D}^{\square} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1} \bar{D}^{\square} = \lambda_{V1} \bar{T}^{\frac{1}{2}} \bar{T}^{\frac{T}{2}} \bar{D}^{\square} + \lambda_{V2} \bar{D}^{\square} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-\frac{T}{2}} \bar{T}^{-\frac{1}{2}} \bar{D}^{\square} \quad (\text{III-42})$$

Ce qui donne, compte tenu des propriétés du produit scalaire de deux matrices ($\bar{a} \circ (\bar{b} \bar{c}) = (\bar{b}^T \bar{a}) \circ \bar{c}$) :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau}^{\square} \circ \bar{D}^{\square} &= \lambda_{V1} \left(\bar{T}^{\frac{1}{2}} \bar{T}^{\frac{T}{2}} \bar{D}^{\square} \right) \circ \bar{D}^{\square} + \lambda_{V2} \bar{D}^{\square} \circ \bar{D}^{\square} + \lambda_{V3} \left(\bar{T}^{-\frac{T}{2}} \bar{T}^{-\frac{1}{2}} \bar{D}^{\square} \right) \circ \bar{D}^{\square} \\ \bar{\tau}^{\square} \circ \bar{D}^{\square} &= \lambda_{V1} \left(\bar{T}^{\frac{T}{2}} \bar{D}^{\square} \right) \circ \left(\bar{T}^{\frac{1}{2}} \bar{D}^{\square} \right) + \lambda_{V2} \bar{D}^{\square} \circ \bar{D}^{\square} + \lambda_{V3} \left(\bar{T}^{-\frac{1}{2}} \bar{D}^{\square} \right) \circ \left(\bar{T}^{-\frac{T}{2}} \bar{D}^{\square} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-43})$$

Nous obtenons là une somme de carrés conformément au deuxième principe de la thermodynamique.

La matrice $\bar{\bar{T}}^{\frac{1}{2}}$ est obtenue par décomposition de CHOLESKI de $\bar{\bar{T}}$, car si $\bar{\bar{D}} \bar{\bar{D}}^{\text{T}}$ est symétrique définie positive $\bar{\bar{T}}$ l'est aussi de part sa définition (III-38). L'équation (III-42) donne le tenseur des contraintes de cisaillement $\bar{\bar{\tau}}$, mais aussi les forces volumiques d'interactions moléculaires \vec{F}_{li} . Les termes λ_{V1} , λ_{V2} et λ_{V3} peuvent être fonction d'invariants cinématiques, comme par exemple $\overline{\text{grad}}^T(\vec{u})$. Ce dernier terme (divergence de la vitesse) est important lorsque le mélange fluide continu est compressible.

La loi rhéologique (III-42) ne représente pas le comportement de tous les types de fluides, mais uniquement des mélanges fluides continus, c'est-à-dire ne présentant pas d'hétérogénéités ou de particules en suspension. Dans le cas simple $\lambda_{V1} = \lambda_{V3} = 0$ et nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\bar{\tau}} &= \lambda_{V2} \bar{\bar{D}} \\ \vec{F}_{li} &= -\lambda_{V2} \frac{\bar{\bar{Z}}_i^T \bar{\bar{Z}}_i \vec{J}_i}{\rho x_i} - \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-44})$$

Nous devons maintenant vérifier que l'équation (III-44) correspond bien à (III-34), dans le cas d'un comportement Newtonien du fluide. Pour cela, nous décomposerons \vec{J}_j en un vecteur colinéaire à \vec{J}_i et un autre orthogonal à \vec{J}_i , à l'aide de l'équation $\vec{A} = \vec{n} (\vec{A}^T \vec{n}) - \vec{n} \wedge (\vec{n} \wedge \vec{A})$ où \vec{n} est un vecteur normé. Nous définissons \vec{n}_i par $\vec{J}_i = \|\vec{J}_i\| \vec{n}_i$, ce qui donne :

$$\vec{J}_j = (\vec{J}_j^T \vec{n}_i) \vec{n}_i - (\vec{J}_j \wedge \vec{n}_i) \wedge \vec{n}_i = \frac{\vec{J}_j^T \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i} \vec{J}_i - \frac{\vec{J}_j \wedge \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i} \wedge \vec{J}_i \quad (\text{III-45})$$

En reportant (III-45) dans l'expression (III-34), nous obtenons, à l'aide de (I-2) ($\rho x_i = C_m y_i M_i$) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{F}_{li} &= C_m RT \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j y_i}{D_{ij}} \left(\frac{\vec{J}_j^T \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i} \vec{J}_i - \frac{\vec{J}_j \wedge \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i} \wedge \vec{J}_i - \frac{\vec{J}_i}{C_m y_j M_j} \right) + \frac{\vec{J}_i}{\lambda} \\ \vec{F}_{li} &= RT \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{D_{ij}} \left(\rho x_i \left(\frac{y_i \vec{J}_j^T \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i M_j} - \frac{y_j}{M_i} \right) \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} - y_i \frac{\vec{J}_j \wedge \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i M_j} \wedge \vec{J}_i \right) + \frac{\vec{J}_i}{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-46})$$

Par comparaison avec l'équation (III-44), (III-46) nous donne :

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{V2} \bar{\bar{Z}}_i^T \bar{\bar{Z}}_i &= \left(\rho x_i RT \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{D_{ij}} \left(\frac{y_j}{M_i} - \frac{y_i \vec{J}_j^T \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i M_j} \right) - \frac{1}{\lambda} \right) \bar{\bar{\delta}} \\ \vec{Y}_i &= RT \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{D_{ij}} \left(y_i \frac{\vec{J}_j \wedge \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i M_j} \right) \\ \bar{\bar{Z}}_i &= \bar{\bar{\delta}} \sqrt{\frac{\rho x_i}{\lambda_{V2}} RT \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{D_{ij}} \left(\frac{y_j}{M_i} - \frac{y_i \vec{J}_j^T \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i M_j} \right) - \frac{1}{\lambda_{V2}}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-47})$$

Pour autant que $\rho x_i RT \sum_{j=1}^n \frac{1}{D_{ij}} \left(\frac{y_j}{M_i} - \frac{y_i \vec{J}_j^T \vec{J}_i}{\vec{J}_i^T \vec{J}_i M_j} \right) - \frac{1}{\lambda} > 0$. Si cette condition n'est pas réalisée, les équations (III-47) ne sont pas valables, et les éléments de \vec{Z}_i et \vec{Y}_i doivent être recherchés par la même méthode que dans le cas général. Dans le cas à deux constituants vu plus haut, nous savons que ce terme est nul.

Lorsque l'écoulement n'est pas Newtonien, l'équation (III-42) fournit :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\tau} &= (\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1}) \bar{D} \\ \vec{F}_{li} &= -\vec{Z}_i^T (\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1}) \vec{Z}_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} - \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i \end{aligned} \right\} \quad \text{(III-48)}$$

L'équation (III-38) montre que \vec{F}_{li} est égale au flux \vec{J}_i multiplié à gauche par la somme d'une matrice symétrique, $-\frac{1}{\rho x_i} \vec{Z}_i^T (\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1}) \vec{Z}_i$, et d'une matrice antisymétrique, $-\overline{\text{mat}}(\vec{Y}_i)$, où $\overline{\text{mat}}(\dots)$ est un opérateur tel que $\overline{\text{mat}}(\vec{Y}_i) \vec{J}_i = \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$ (voir « Conclusions et perspectives » de la Part 1). Par ailleurs, si les vitesses de diffusion $\frac{\vec{J}_i}{\rho x_i}$ sont très petites et que le tenseur des déformations \bar{D} est une matrice symétrique définie positive, nous pouvons approximer \bar{T} par \bar{D} et l'expression (III-48) de $\bar{\tau}$ est celle couramment rencontrée dans la littérature [23] [24] ($\bar{\tau} = \lambda_{V1} \bar{D}^2 + \lambda_{V2} \bar{D} + \lambda_{V3} \bar{\delta}$).

La détermination des 9 éléments de \vec{Z}_i et des 3 éléments de \vec{Y}_i doit être réalisée par optimisation de façon que chaque élément du vecteur \vec{F}_{li} soit le plus proche possible de ceux donnés par (III-34). Attention, cette optimisation doit être faite pour chaque position envisagée dans l'espace et à chaque instant (\vec{Z}_i et \vec{Y}_i sont des fonctions de l'espace et du temps). Il faut aussi respecter une contrainte imposée en section 7 de la Part 2, $\sum_{i=1}^n \vec{F}_{li} = 0$. Cette contrainte est respectée (III-20) lorsque \vec{F}_{li} est définie par (III-34), et il doit en être de même dans le cas général (III-48). Il s'agit donc d'une optimisation sous contrainte. De plus, nous devons tenir compte de l'expression donnant \vec{J}_i , c'est-à-dire l'expression (I-64) telle qu'elle sera corrigée en fin de la présente section. Le résultat (III-48) ne permet donc pas de retrouver rigoureusement (III-34), c'est-à-dire la force due aux collisions entre molécules exprimée au dessus de (III-20). Cela est probablement dû au fait que lorsque la rhéologie du fluide est non-Newtonienne, les collisions entre molécules sont non élastiques.

La production volumique d'entropie par les phénomènes de frottement (rhéologiques et par collisions entre molécules) s'écrit donc :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\bar{\tau} \circ \bar{D} \circ \bar{D}}{T} &= \frac{\bar{\tau} \circ \bar{D}}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n (\vec{F}_{li} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i)^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} = \\ &= \frac{((\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1}) \bar{D}) \circ \bar{D}}{T} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \left(\vec{Z}_i^T (\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1}) \vec{Z}_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right)^T \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \end{aligned} \right\} \quad \text{(III-49)}$$

Où \bar{T} est une matrice symétrique définie positive, comme $\bar{\delta}$, \bar{T}^{-1} et aussi $\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1}$. Ainsi, nous pouvons présenter cette production volumique d'entropie, conformément au deuxième principe de la thermodynamique, suivant une somme de carrés :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\bar{\tau} \ominus \bar{D} \ominus}{T} &= \frac{\left((\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1})^T \bar{D} \right) \circ \left((\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1})^T \bar{D} \right)}{T} + \\ &\frac{\sum_{i=1}^n \left((\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1})^T \bar{Z}_i \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} \right)^T}{T} \left((\lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1})^T \bar{Z}_i \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} \right) \end{aligned} \right\} \quad (III-50)$$

Nous devons donc introduire le couplage entre la force d'interaction moléculaire et la diffusion dans l'équation (I-64) explicitant le flux de diffusion, de façon que la production volumique d'entropie soit inchangée : $\left(\frac{\bar{\tau} \circ \bar{D}}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \bar{F}_{li}^T \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i \wedge \bar{J}_i)^T \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} \right) + \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \bar{F}_{li}^T \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i \wedge \bar{J}_i)^T \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i} + \bar{N}_i'^T \frac{\bar{J}_i}{\rho x_i T} \right)$. Le vecteur \bar{N}_i' représente le cœur de la force motrice produisant la diffusion. De ce fait nous pourrions être tentés de poser $\bar{N}_i' = \bar{N}_i^*$, l'expression déjà rencontrée après (I-64), en Part 1. Cependant, nous trouverions dans cette production volumique d'entropie due à la diffusion deux fois le terme $\bar{Y}_i \wedge \bar{J}_i$, ce qui n'a pas de sens. Il est donc clair qu'il s'agit du même terme et que nous devons prendre $\bar{N}_i' = \frac{\bar{N}_i}{\lambda}$, selon l'équation (I-70) de la Part 1. La force motrice produisant la diffusion est donc ici :

$$\bar{N}_i' = \rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\bar{E} + \bar{u} \wedge \bar{B}) + \rho x_i \frac{\gamma_i H_i - \gamma^H}{T} \overrightarrow{grad}(T) + (x_i - \beta_i) \overrightarrow{grad}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) \quad (III-51)$$

La densité volumique du flux de production d'entropie (production volumique d'entropie) par la diffusion correspond à la deuxième parenthèse au dessus de (III-51), c'est-à-dire (définition de \bar{N}_i^0) :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\bar{J}_i^T}{\rho x_i T} (\bar{N}_i' + \bar{F}_{li} + \bar{Y}_i \wedge \bar{J}_i - \rho x_i \bar{L}^0) = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{J}_i^T}{\rho x_i T} \bar{N}_i^0 \quad (III-52)$$

Où \bar{L}^0 est un terme défini par l'invariance thermodynamique (voir section 11 de la Part 1). En effet, nous devons faire en sorte que $\sum_{i=1}^n \bar{N}_i^0 = 0$, qui complète $\sum_{i=1}^n \bar{J}_i = 0$ (I-11). Le deuxième principe de la thermodynamique impose $\bar{J}_i = \lambda \bar{N}_i^0$ (voir Part 1, sections 11 et 12). Nous savons que la somme des \bar{F}_{li} est nulle, mais aussi que $\sum_{i=1}^n \bar{N}_i^* = 0$ (I-60). Nous devons donc appliquer la même procédure que lors des équations de (I-60) à (I-62) pour $\bar{Y}_i \wedge \bar{J}_i$. Notons que cette dernière expression est identique à celle introduite en (I-56), et qui nous a conduits à la résolution (I-72) du flux de diffusion. En effet, \bar{Y}_i est obtenu par l'optimisation sous contrainte et prend en compte les non linéarités de la diffusion liés aux gradients de température, de pression et de composition. Ainsi, l'expression de \bar{N}_i^0 donne :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \bar{N}_i^0 = 0 &= \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i \wedge \bar{J}_i - \rho \bar{L}^0 \\ \rho \bar{L}^0 &= \sum_{j=1}^n \bar{Y}_j \wedge \bar{J}_j \end{aligned} \right\} \quad (III-53)$$

Nous pouvons donc écrire la nouvelle version (provisoire) de l'équation (I-64) de la Part 1 :

$$\left. \begin{aligned} \bar{J}_i &= \lambda \left(\bar{Y}_i \wedge \bar{J}_i - x_i \sum_{j=1}^n \bar{Y}_j \wedge \bar{J}_j + \bar{F}_{li} + \rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\bar{E} + \bar{u} \wedge \bar{B}) \right) \\ + \lambda \left(\rho x_i \frac{\gamma_i H_i - \gamma^H}{T} \overrightarrow{grad}(T) + (x_i - \beta_i) \overrightarrow{grad}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) \right) \end{aligned} \right\} \quad (III-54)$$

La seule différence entre (I-64) et (III-54) est l'apparition de la force volumique d'interaction moléculaire \vec{F}_{ji} . Notons que la production volumique d'entropie par la diffusion est $\sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{\rho x_i \lambda T}$, c'est-à-dire une somme de carrés conformément au deuxième principe de la thermodynamique.

En introduction de leur livre [25], De GROOT et MAZUR écrivent : « *Thus in an isotropic fluid a scalar phenomenon like a chemical reaction cannot be coupled to a vectorial phenomenon like heat conduction. This reduction of the scheme of phenomenological coefficients, which results from invariance of the phenomenological equations under special orthogonal transformations, goes under the name of CURIE principle, but should more appropriately be called CURIE's theorem.* »

Par ailleurs, le principe de CURIE [26] s'énonce de la façon suivante : « *Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les éléments de symétrie des effets produits. Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui lui ont donné naissance.* »

Prigogine [27] renchérit en précisant qu'une cause scalaire (réaction chimique) ne peut pas produire un effet vectoriel. Ceci est exact, pourtant, nous avons vu ci-dessus l'influence d'une matrice issue de la rhéologie sur le vecteur flux de diffusion. En fait, cet effet est indirect : \bar{D}^{\square} , le tenseur des déformations augmenté des vitesses de diffusion, a permis de calculer la matrice symétrique définie positive \bar{T} , qui donne selon (III-48) la force $\vec{F}_{ji} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$ intervenant dans l'expression du flux de diffusion (III-54).

Les auteurs cités ci-dessus [25] [27] disent que les réactions chimiques ne peuvent pas avoir d'effet direct sur les flux de diffusion, mais cela ne préjuge pas de possibles effets indirects. En effet, nous avons vu en Part 2, équations (II-64) et (II-76), que la matrice \bar{M}_i , le flux de diffusion \vec{J}_i et la vitesse r_i de production du constituant i par les réactions chimiques sont liés entre eux. Rappelons que \bar{M}_i est une matrice symétrique définissant des forces thermodynamiques dues à l'anisotropie de la distribution des vitesses des molécules (II-21). Donc, il semble que les réactions chimiques aient une influence sur la diffusion et inversement. Plus précisément, des molécules arrivent sur le lieu d'une réaction chimique et celles produites en repartent avec des vitesses telles qu'il y a conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. Cependant, ces dernières vitesses ne correspondent pas, en général, à celles de l'ensemble des molécules de même type. Les réactions chimiques modifient donc la distribution des vitesses des constituants produits. Ainsi, elles induisent une force sur chaque constituant produit.

Cette force a été identifiée équation (II-47) en Part 2 comme $r_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i}$. En effet, nous ne prenons pas en compte $r_i \vec{u}$ car $\sum_{i=1}^n r_i \vec{u} = 0$ (II-45) et parce que \vec{u} dépend du repère inertiel utilisé (ce qui est exclus de la production d'entropie). L'énergie produite par cette force est, indépendamment de \vec{u} et de l'énergie interne, $r_i \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2}$ (II-48). La production volumique d'entropie considérée est $\sum_{i=1}^n r_i \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2 T}$. Cette grandeur doit être ajoutée à la production volumique d'entropie par les réactions chimiques $-\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T}$ et retranchée à la production volumique d'entropie due aux phénomènes de diffusion.

L'équation (II-43), en Part 2, donne la masse de constituant i produite par l'ensemble des réactions chimique par unité de volume et de temps : $r_i = m_i \sum_{j=1}^{K_R} \nu_{ij} R_j$. Le nombre de réactions est K_R et R_j est la vitesse de la $j^{\text{ème}}$ réaction exprimée en nombre de molécules conventionnelles produites par unité de volume et de temps, m_i est la masse d'une molécule de type i et ν_{ij} est la stœchiométrie, telle que $\sum_{i=1}^n m_i \nu_{ij} = 0 \forall j$. Nous préférons ici parler en grandeurs molaires, et nous écrivons :

$$r_i = M_i \sum_{j=1}^{K_R} \nu_{ij} R_j^* \quad (\text{III-55})$$

Où M_i est la masse molaire du constituant i et R_j^* la vitesse molaire de la $j^{\text{ème}}$ réaction (nombre de moles conventionnelles produites par unité de volume et de temps). Dans les équations (I-52) ou (I-54) μ_i est le potentiel chimique massique de i , la production volumique d'entropie due aux réactions chimiques étant $-\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T}$, que, compte tenu de (III-2) et (I-3), nous pouvons réécrire suivant :

$$\left. \begin{aligned} -\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i r_i}{T} &= -\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i M_i}{T} \sum_{j=1}^{K_R} \nu_{ij} R_j^* = -\sum_{j=1}^{K_R} \frac{R_j^*}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i^* \nu_{ij} = -\sum_{j=1}^{K_R} \frac{R_j^*}{T} \Delta G_j^* \\ \Delta G_j^* &= \sum_{i=1}^n \mu_i^* \nu_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-56})$$

Où ΔG_j^* est l'enthalpie libre molaire de GIBBS produite par la $j^{\text{ème}}$ réaction chimique et C_m la concentration molaire totale du mélange fluide (I-3). Rappelons qu'une consommation est une production négative et inversement. Selon le postulat énoncé au début de la présente section, le terme à ajouter à (III-56) est (à un facteur multiplicatif ζ près), compte tenu de (III-55) :

$$\sum_{i=1}^n r_i \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2 T} = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2 T} \sum_{j=1}^{K_R} M_i \nu_{ij} R_j^* = \sum_{j=1}^{K_R} R_j^* \sum_{i=1}^n M_i \nu_{ij} \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2 T} \quad (\text{III-57})$$

La production volumique d'entropie due aux réactions chimiques est $\sum_{j=1}^{K_R} \frac{R_j^*}{T} \left(-\Delta G_j^* + \zeta \sum_{i=1}^n M_i \nu_{ij} \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} \right)$, et l'application du deuxième principe de la thermodynamique (voir section 11, Part 1) impose :

$$R_j^* = \lambda_{Rj} \left(-\Delta G_j^* + \zeta \sum_{i=1}^n M_i \nu_{ij} \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} \right) \quad (\text{III-58})$$

La production volumique d'entropie correspondante est $\sum_{j=1}^{K_R} \frac{\lambda_{Rj}}{T} \left(-\Delta G_j^* + \zeta \sum_{i=1}^n M_i \nu_{ij} \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2} \right)^2$, c'est-à-dire une somme de carrés conformément au deuxième principe de la thermodynamique si tous les λ_{Rj} sont positifs. Ces conditions sont liées au choix des définitions conventionnelles des vitesses de réaction R_j^* , donc aux ν_{ij} et ΔG_j^* (ce qui est réalisé par tous les chimistes). Nous montrerons plus loin que $\zeta = 2$.

Le terme à retrancher à la production volumique d'entropie due aux phénomènes de diffusion est (III-57), c'est-à-dire $\zeta \sum_{i=1}^n r_i \frac{\vec{J}_i^T \vec{J}_i}{2(\rho x_i)^2 T}$, ce qui conduit à la forme définitive de \vec{N}_i^0 en tenant compte de l'invariance thermodynamique, c'est-à-dire la procédure de calcul de \vec{L}^0 (III-53) :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i T} \left(\vec{N}_i^* + \vec{F}_{Ti} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i - \zeta \frac{r_i \vec{J}_i}{2\rho x_i} - \rho x_i \vec{L}^0 \right) &= \sum_{i=1}^n \frac{\vec{J}_i^T}{\rho x_i T} \vec{N}_i^0 \\ \rho \vec{L}^0 &= \sum_{j=1}^n \vec{Y}_j \wedge \vec{J}_j - \sum_{j=1}^n \zeta \frac{r_j \vec{J}_j}{2\rho x_j} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-59})$$

Où \vec{N}_i^* est donné par (III-51). Le deuxième principe de la thermodynamique donne ici :

$$\vec{J}_i = \lambda \left(\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i - x_i \sum_{j=1}^n \vec{Y}_j \wedge \vec{J}_j + \vec{F}_{li} + \rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \rho x_i \frac{\gamma_i H_i - \gamma^H}{T} \overrightarrow{grad}(T) \right) + \lambda \left((x_i - \beta_i) \overrightarrow{grad}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) - \zeta \frac{r_i \vec{J}_i}{2 \rho x_i} + x_i \sum_{j=1}^n \zeta \frac{r_j \vec{J}_j}{2 \rho x_j} \right) \quad (III-60)$$

Le terme en r_i dans (III-60) n'est pas un couplage entre les flux de diffusion et les réactions chimiques, il s'agit de la force signalée plus haut et présentée équation (II-47), en Part 2. Compte tenu de cela, nous pouvons poser $\zeta = 2$. Nous reconnaissons dans (III-60) les forces volumiques thermodynamiques dont celle d'interaction entre molécules, \vec{F}_{li} , celle due aux réactions chimiques, $-\frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i}$, et une non répertoriée dans la littérature, $\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$, mais nécessaire au calcul de \vec{F}_{li} si les collisions entre molécules sont inélastiques.

Nous pouvons réécrire l'équation (III-60) sous la forme :

$$\vec{F}_{li} - \frac{\vec{J}_i}{\lambda} = -\rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) - \rho x_i \frac{\gamma_i H_i - \gamma^H}{T} \overrightarrow{grad}(T) - (x_i - \beta_i) \overrightarrow{grad}(P) + \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j) - \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i + x_i \sum_{j=1}^n \vec{Y}_j \wedge \vec{J}_j + \frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i} - x_i \sum_{j=1}^n \frac{r_j \vec{J}_j}{\rho x_j} \quad (III-61)$$

Qui sont les relations complètes de STEFAN-MAXWELL. Dans le cas le plus simple, $\vec{F}_{li} - \frac{\vec{J}_i}{\lambda}$ est donné par l'équation (III-34), et le terme de droite de l'égalité (III-24) se réduit aux quatre premiers termes de l'équation ci-dessus, si $\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$ et $\frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i}$ sont négligeables pour tout i . Finalement, nous pouvons écrire, notamment si nous comparons le résultat (III-61) à l'expression (III-22), que :

$$\left. \begin{aligned} C_m RT k_{Ti} \overrightarrow{grad}(T) &= -\rho x_i \frac{\gamma_i H_i - \gamma^H}{T} \overrightarrow{grad}(T) \\ C_m RT \frac{\beta_i - x_i}{P} \overrightarrow{grad}(P) &= -(x_i - \beta_i) \overrightarrow{grad}(P) \end{aligned} \right\} \quad (III-62)$$

Ce qui donne $k_{Ti} = \frac{\rho x_i (\gamma^H - \gamma_i H_i)}{C_m RT^2}$, et $P = C_m RT$. Cette dernière relation n'est rien d'autre que la loi des gaz parfaits. Comme les relations de STEFAN-MAXWELL ont été initialement établies pour un mélange de gaz parfaits, le résultat ci-dessus est logique. Nous en avons démontré une représentation plus générale dans l'équation (III-61), en tenant compte de (III-48). Le terme k_{Ti} justifie *a posteriori* l'introduction de γ_i équation (I-54), en Part 1. En fait le calcul des flux de diffusion \vec{J}_i est très complexe car dépendant du calcul de toutes les autres variables du système. Nous verrons cet aspect en fin de Part 3, section 6.

En conclusion de cette section, nous pouvons dire que nous avons proposé un modèle permettant de prédire les non linéarités du flux de diffusion loin de l'équilibre thermodynamique (\vec{F}_{li} et \vec{Y}_i). De plus, nous avons constaté que les relations de STEFAN-MAXWELL sont démontrables à partir du deuxième principe de la thermodynamique, tel que nous l'avons écrit section 11 de la Part 1, et du postulat proposé dans cette même section.

La forme apparemment linéaire de (III-60) ne doit pas être prise à la lettre, car elle cache une forte non linéarité de la force d'interaction moléculaire $\vec{F}_{li} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$ (III-48). Pour valider ceci et tout le travail

présenté ici, nous devons étudier les équations donnant les flux de diffusion et de chaleur, ainsi que du courant électrique, afin de vérifier l'application des relations de réciprocité d'ONSAGER-CASIMIR.

5 Application des relations de réciprocité d'ONSAGER-CASIMIR

La théorie de la thermodynamique du non-équilibre a prouvé depuis longtemps son intérêt dans la prise en compte de nombreux phénomènes physiques simultanés. Elle a été développée, entre autres par ONSAGER [28] [29], CASIMIR [30], PRIGOGINE [31], De GROOT [32], MEIXNER [33] [34] et ECKART [35] [36], puis plus récemment par d'autres auteurs [25] [37] [38] [39] [40] [41] [42]. Dans tous ces travaux il s'agit de relier des flux, ou courants de variables extensives, à des affinités thermodynamiques, ou fonctions de variables intensives. A chaque flux ou courant de variables extensives correspond une affinité thermodynamique particulière. Les flux de variables extensives rencontrés jusqu'à présent dans les Part 1, 2 et 3 sont les flux de diffusion \vec{J}_i , le flux de chaleur et le courant électrique. L'ensemble des forces volumiques thermodynamiques s'appliquant sur i sont $-\rho x_i T \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{\rho x_i H_i}{T} \overrightarrow{grad}(T)$, signalée en Part 2 et modifiée en $-\beta_i \overrightarrow{grad}(P) - \rho \sum_{j=1}^n x_j \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{grad}(x_j)$, équation (II-59), \vec{F}_{i1} rencontrée équation (II-61), $\vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i$ vue en Part 1 et dans la section précédente et $-\frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i}$ (Part 2 et au dessus).

La plupart des auteurs présentent $-\overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)$ comme affinité thermodynamique liée à la diffusion du constituant i , et $\overrightarrow{grad} \left(\frac{1}{T} \right)$ pour le flux de chaleur [27]. Nous préférons prendre comme affinité thermodynamique des forces volumique, et comme flux ou courants de variables extensives des flux massiques (masse/surface/temps). Ainsi nous réécrivons (III-60) suivant :

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_i = & \lambda \left(\vec{F}_{Di} - x_i \sum_{j=1}^n \vec{F}_{Dj} + \rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \rho x_i \frac{\gamma_i H_i - \gamma H}{T} \overrightarrow{grad}(T) \right) \\ & + \lambda \left(-\rho x_i T \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + x_i \sum_{j=1}^n \rho x_j T \overrightarrow{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{\rho x_i (H_i - H)}{T} \overrightarrow{grad}(T) \right) \end{aligned} \right] \quad (III-63)$$

Compte tenu de l'invariance thermodynamique et de (II-59), et où $\vec{F}_{Di} = \vec{F}_{i1} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i - \frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i}$ est une force volumique non linéaire associée à la diffusion. La force volumique (indépendante de i) associée au courant électrique est clairement, avec $\alpha_F = \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i$ (I-27) :

$$\vec{\varphi}_E = \rho \alpha_F (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) \quad (III-64)$$

Celle correspondant au flux de chaleur, inspirée de la littérature [27] [43] [44], s'écrit :

$$\vec{\varphi}_C = \rho H T \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III-65})$$

La force thermodynamique s'exerçant sur le constituant i est usuellement admise comme étant égale à $-\overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)$. Cependant, nous devons prendre en compte le fait que l'unité de cette expression n'est pas une force volumique, c'est ainsi que nous définirons :

$$\left. \begin{aligned} \vec{\varphi}_i &= -\rho T \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \\ x_i \vec{\omega}_i &= \vec{F}_{Di} = \vec{F}_{Ii} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i - \frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-66})$$

Avec ces définitions, l'équation (III-63) devient :

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_i &= \lambda \left(x_i \vec{\varphi}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j + x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\varphi}_E + x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\varphi}_C \right) \\ &\quad + \lambda (x_i \vec{\omega}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-67})$$

Nous constatons un fait important, l'existence de forces volumiques non linéaires $\vec{\omega}_i$ (nous modifions en cela \vec{F}_{Di} car cette force tend vers 0 si x_i tend vers 0, et parce que nous devons respecter les relations de réciprocité d'ONSAGER-CASIMIR). L'équation de (III-67) dépend de \vec{J}_i , en particulier du fait de (III-48), et est fortement non linéaire. Sa linéarisation locale pourrait être réalisée en fonction de $\vec{\varphi}_E$, $\vec{\varphi}_C$ et $\vec{\varphi}_i$. Cette façon de faire permet de masquer les non linéarités, afin d'écrire une expression linéaire (III-67). Nous aborderons cet aspect plus loin.

Le courant électrique total est donné par (I-28) : $\vec{C} = \rho \alpha \vec{u} + \vec{C}_E + \vec{C}_D$. Or $\rho \alpha \vec{u}$ dépend du repère inertiel choisi, ce qui est exclu pour un courant de variables extensives, au sens de la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Le courant de variables extensives est donc ici $\vec{C}_E + \vec{C}_D$:

$$\vec{C}_E + \vec{C}_D = \lambda_{EM} (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{J}_i - \sum_{i=1}^n \alpha_F \vec{J}_i = \lambda_{EM} (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_F) \vec{J}_i \quad (\text{III-68})$$

Compte tenu de (I-66), (I-27) et (I-11), c'est-à-dire $\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = 0$. Nous souhaitons présenter toutes les expressions des flux à la manière de (III-67), c'est-à-dire comme un flux massique en fonction de forces volumiques. Nous réécrivons donc (III-68) en, avec $\alpha_F = \sum_{i=1}^n x_i \alpha_i$ (I-27) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F} &= \left(\frac{\lambda_{EM}}{\rho \alpha_F^2} \right) \rho \alpha_F (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{J}_i \\ \frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F} &= \left(\frac{\lambda_{EM}}{\rho \alpha_F^2} \right) \vec{\varphi}_E + \sum_{i=1}^n \lambda \left(x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right)^2 \vec{\varphi}_E + x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\varphi}_i \right) \\ &\quad + \sum_{i=1}^n \lambda \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \left(x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\varphi}_C - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j + x_i \vec{\omega}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-69})$$

A ce niveau, nous devons remarquer que :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \lambda \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \left(-x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j \right) &= -\lambda \left(\sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \right) \left(\sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j \right) = 0 \\ \sum_{i=1}^n \lambda \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \left(-x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j \right) &= -\lambda \left(\sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \right) \left(\sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j \right) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-70})$$

Ce qui donne l'expression du courant électrique « normé » :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F} &= \left(\frac{\lambda_{EM}}{\rho \alpha_F^2} + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right)^2 \right) \vec{\varphi}_E + \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\varphi}_i \\ + \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\varphi}_C &+ \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\omega}_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-71})$$

De même, selon (I-65) et après (I-52), le flux de chaleur est donné par :

$$\left. \begin{aligned} \vec{q} &= \vec{q}_C + \sum_{i=1}^n H_i \vec{J}_i = -\lambda_C \overrightarrow{\text{grad}}(T) - \sum_{i=1}^n \gamma_i H_i \vec{J}_i + \sum_{i=1}^n H_i \vec{J}_i \\ \vec{q} &= -\lambda_C \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \sum_{i=1}^n \left((1 - \gamma_i) H_i - H + \gamma H \right) \vec{J}_i \\ \frac{\vec{q}_C}{H} &= \left(\frac{\lambda_C T}{\rho H^2} \right) \vec{\varphi}_C + \sum_{i=1}^n \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{J}_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-72})$$

En reportant (III-67) dans (III-72) nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vec{q}_C}{H} &= \left(\frac{\lambda_C T}{\rho H^2} \right) \vec{\varphi}_C + \sum_{i=1}^n \lambda \left(x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right)^2 \vec{\varphi}_C + x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\varphi}_i \right) \\ + \sum_{i=1}^n \lambda \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \left(x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\varphi}_E - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j + x_i \vec{\omega}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-73})$$

Comme dans le cas de (III-70), $\sum_{i=1}^n \lambda \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \left(-x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j \right) = 0$, de même que

$\sum_{i=1}^n \lambda \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \left(-x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j \right) = 0$, ce qui permet d'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vec{q}_C}{H} &= \left(\frac{\lambda_C T}{\rho H^2} + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right)^2 \right) \vec{\varphi}_C + \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\varphi}_i \\ + \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\varphi}_E &+ \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\omega}_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-74})$$

Nous constatons que tous les coefficients croisés sont égaux deux à deux pour l'ensemble des affinités thermodynamiques, comme nous le montrons dans le tableau 1 (le signe / est purement conventionnel).

Tableau 1 : coefficients croisés

Flux/force	Flux/force	Coefficient
$\vec{J}_i / \vec{\varphi}_i$	$\vec{J}_j / \vec{\varphi}_j$	$\lambda x_i x_j$
$\vec{J}_i / \vec{\omega}_i$	$\vec{J}_j / \vec{\omega}_j$	$\lambda x_i x_j$

$\vec{J}_i/\vec{\varphi}_i$	$\frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F}/\vec{\varphi}_E$	$\lambda x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right)$
$\vec{J}_i/\vec{\varphi}_i$	$\frac{\vec{q}_C}{H}/\vec{\varphi}_C$	$\lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right)$
$\frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F}/\vec{\varphi}_E$	$\frac{\vec{q}_C}{H}/\vec{\varphi}_C$	$\sum_{i=1}^n \lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} + \gamma \right) \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right)$

Par ailleurs, tous les coefficients de flux et forces correspondant sont positifs (exceptionnellement nuls).

Pour le flux de diffusion nous avons $\lambda x_i(1 - x_i)$, pour le courant électrique $\frac{\lambda_{EM}}{\rho \alpha_F^2} + \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right)^2$ et pour le flux de chaleur $\frac{\lambda_{CT}}{\rho H^2} + \sum_{i=1}^n \lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} + \gamma \right)^2$.

Les trois règles que les coefficients doivent respecter sont : les coefficients croisés (symétriques) sont égaux, les coefficients diagonaux (flux et forces correspondant) sont positifs ou exceptionnellement nuls, et la somme, sur tous les constituants, de chaque coefficient du flux de diffusion est nulle. Il nous reste à vérifier que cette troisième condition est réalisée.

Pour l'affinité thermodynamique $\vec{\omega}_i$ (terme non linéaire), nous avons $\sum_{i=1}^n (x_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j) = 0$.

Pour l'affinité thermodynamique $\vec{\varphi}_i$, nous avons également $\sum_{i=1}^n (x_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j) = 0$.

Pour l'affinité thermodynamique $\vec{\varphi}_C$, nous avons $\sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) = 0$, car l'équation (I-12) donne $\sum_{i=1}^n x_i H_i = H$ et celle avant (I-61) $\sum_{i=1}^n x_i \gamma_i H_i = \gamma H$.

Pour l'affinité thermodynamique $\vec{\varphi}_E$, nous avons $\sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) = 0$, car (I-27) s'écrit $\sum_{i=1}^n x_i \alpha_i = \alpha_F$.

La troisième condition est réalisée pour toutes les affinités thermodynamiques, comme les deux autres des lois d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER. Ainsi, à partir du deuxième principe de la thermodynamique (section 11, Part 1) nous avons démontré une expression non linéaire du flux de diffusion, du courant électrique et du flux de chaleur. L'ensemble de ces résultats respecte les trois lois d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER. Les termes non linéaires sont rassemblés dans $\vec{\omega}_i$, force volumique qu'il serait intéressant de linéariser au voisinage de l'équilibre thermodynamique. De plus, ces résultats justifient l'unicité du paramètre λ pour l'ensemble des flux de diffusion montrée après l'équation (I-64), car sans cette unicité les lois d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER ne seraient pas respectées.

Usuellement, la décomposition des flux en une combinaison linéaire des affinités thermodynamique est obtenue par linéarisation aux alentours de l'équilibre. Ici, nous avons effectué une démonstration donnant la combinaison linéaire (III-67) hors équilibre, sans linéarisation, en faisant intervenir une nouvelle affinité thermodynamique, $\vec{\omega}_i$, incluant tous les phénomènes non linéaires. Supposons qu'une linéarisation de cette dernière affinité thermodynamique donne :

$$\vec{\omega}_i = \sum_{j=1}^n \theta_{ij} \vec{\varphi}_j + \theta_{iE} \vec{\varphi}_E + \theta_{iC} \vec{\varphi}_C \quad (\text{III-75})$$

L'invariance thermodynamique nous impose pour tout $\vec{\varphi}_j$, $\vec{\varphi}_E$ et $\vec{\varphi}_C$:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n (x_i (\sum_{j=1}^n \theta_{ij} \vec{\varphi}_j + \theta_{iE} \vec{\varphi}_E + \theta_{iC} \vec{\varphi}_C) - x_i \sum_{j=1}^n x_j (\sum_{k=1}^n \theta_{jk} \vec{\varphi}_k + \theta_{jE} \vec{\varphi}_E + \theta_{jC} \vec{\varphi}_C)) &= 0 \\ \sum_{i=1}^n (x_i \theta_{iE} - x_i \sum_{j=1}^n x_j \theta_{jE}) &= 0 = \sum_{i=1}^n x_i (\theta_{iE} - \sum_{j=1}^n x_j \theta_{jE}) = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{iE} - \varepsilon_E \\ \sum_{i=1}^n (x_i \theta_{iC} - x_i \sum_{j=1}^n x_j \theta_{jC}) &= 0 = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{iC} - \varepsilon_C \\ \sum_{i=1}^n (x_i \theta_{ij} - x_i \sum_{k=1}^n x_k \theta_{kj}) &= 0 = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{ij} - \varepsilon_j \quad \forall j \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-76})$$

Ces égalités correspondent à la troisième loi d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER citée plus haut, avec $\varepsilon_E = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{iE}$, $\varepsilon_C = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{iC}$ et $\varepsilon_j = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{ij} \quad \forall j$. Compte tenu de ceci, nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} x_i \vec{\omega}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j &= x_i (\sum_{j=1}^n \theta_{ij} \vec{\varphi}_j - \sum_{k=1}^n x_k \sum_{j=1}^n \theta_{kj} \vec{\varphi}_j) + x_i (\theta_{iE} - \varepsilon_E) \vec{\varphi}_E + x_i (\theta_{iC} - \varepsilon_C) \vec{\varphi}_C \\ x_i \vec{\omega}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\omega}_j &= x_i \sum_{j=1}^n (\theta_{ij} - \varepsilon_j) \vec{\varphi}_j + x_i (\theta_{iE} - \varepsilon_E) \vec{\varphi}_E + x_i (\theta_{iC} - \varepsilon_C) \vec{\varphi}_C \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-77})$$

Qui est le terme à reporter dans le flux de diffusion (III-67). Ce dernier s'écrit donc :

$$\left. \begin{aligned} \vec{j}_i &= \lambda \left(x_i \vec{\varphi}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j + x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\varphi}_E + x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\varphi}_C \right) \\ &+ \lambda (x_i \sum_{j=1}^n (\theta_{ij} - \varepsilon_j) \vec{\varphi}_j + x_i (\theta_{iE} - \varepsilon_E) \vec{\varphi}_E + x_i (\theta_{iC} - \varepsilon_C) \vec{\varphi}_C) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-78})$$

Les relations de réciprocité d'ONSAGER-CASIMIR appliquées au flux de diffusion imposent :

$$\left. \begin{aligned} x_i (\theta_{ij} - \varepsilon_j) &= x_j (\theta_{ji} - \varepsilon_i) = x_i x_j \sigma_{ij} \quad \forall i \neq j \\ \sigma_{ij} &= \sigma_{ji} \\ \sum_{i=1}^n x_i (\theta_{ij} - \varepsilon_j) &= 0 = x_j \sum_{i=1}^n x_i \sigma_{ij} \quad \forall j \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-79})$$

Ainsi, le flux de diffusion se simplifie en :

$$\left. \begin{aligned} \vec{j}_i &= \lambda \left(x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 + \theta_{iE} - \varepsilon_E \right) \vec{\varphi}_E + x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma + \theta_{iC} - \varepsilon_C \right) \vec{\varphi}_C \right) \\ &+ \lambda (x_i \vec{\varphi}_i - x_i \sum_{j=1}^n x_j (1 - \sigma_{ij}) \vec{\varphi}_j) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-80})$$

Ainsi, la somme, sur tous les constituants, de chaque coefficient du flux de diffusion est nulle, pour chaque affinité thermodynamique. Le courant électrique devient, par rapport à (III-69) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F} &= \left(\frac{\lambda_{EM}}{\rho \alpha_F^2} \right) \vec{\varphi}_E + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 + \theta_{iE} - \varepsilon_E \right) \vec{\varphi}_E \\ &+ \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma + \theta_{iC} - \varepsilon_C \right) \vec{\varphi}_C \\ &+ \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \vec{\varphi}_i - \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \sum_{j=1}^n x_j (1 - \sigma_{ij}) \vec{\varphi}_j \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-81})$$

Or $\sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j = 0$. Le coefficient devant $\vec{\varphi}_i$ dans $\frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F}$ et celui devant $\vec{\varphi}_E$ dans \vec{j}_i doivent être égaux du fait de la loi de réciprocité d'ONSAGER-CASIMIR, avec (III-79) :

$$\left. \begin{aligned} \lambda x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) + \lambda x_i \sum_{j=1}^n x_j \left(\frac{\alpha_j}{\alpha_F} - 1 \right) \sigma_{ij} &= \lambda x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 + \theta_{iE} - \varepsilon_E \right) \\ \sum_{j=1}^n x_j \frac{\alpha_j}{\alpha_F} \sigma_{ij} &= \theta_{iE} - \varepsilon_E \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-82})$$

En ce qui concerne le flux de chaleur, en reportant (III-80) dans la dernière ligne de (III-72), nous avons :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vec{q}_C}{H} &= \left(\frac{\lambda_C T}{\rho H^2} \right) \vec{\varphi}_C + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma + \theta_{iC} - \varepsilon_C \right) \vec{\varphi}_C \\ &\quad + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 + \theta_{iE} - \varepsilon_E \right) \vec{\varphi}_E \\ &\quad + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \vec{\varphi}_i + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \sum_{j=1}^n x_j \sigma_{ij} \vec{\varphi}_j \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-83})$$

En considérant que $\sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \sum_{j=1}^n x_j \vec{\varphi}_j = 0$, comme plus haut. Le coefficient devant $\vec{\varphi}_C$ dans $\frac{\vec{C}_E + \vec{C}_D}{\alpha_F}$ et celui devant $\vec{\varphi}_E$ dans $\frac{\vec{q}_C}{H}$ doivent être égaux du fait de la loi de réciprocité, donc :

$$\left. \begin{aligned} \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 + \theta_{iE} - \varepsilon_E \right) &= \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma + \theta_{iC} - \varepsilon_C \right) \\ \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \theta_{iE} &= \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \theta_{iC} \\ \sum_{i=1}^n x_i (1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} \theta_{iE} - (1 - \gamma) \varepsilon_E &= \sum_{i=1}^n x_i \frac{\alpha_i}{\alpha_F} \theta_{iC} - \varepsilon_C \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-84})$$

Il doit en être de même pour le coefficient devant $\vec{\varphi}_C$ dans \vec{J}_i et celui devant $\vec{\varphi}_i$ dans $\frac{\vec{q}_C}{H}$:

$$\left. \begin{aligned} \lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma + \theta_{iC} - \varepsilon_C \right) &= \lambda x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) + \lambda x_i \sum_{j=1}^n x_j \left((1 - \gamma_j) \frac{H_j}{H} - 1 + \gamma \right) \sigma_{ij} \\ \theta_{iC} - \varepsilon_C &= \sum_{j=1}^n x_j (1 - \gamma_j) \frac{H_j}{H} \sigma_{ij} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-85})$$

Rappelons que $\varepsilon_E = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{iE}$ et $\varepsilon_C = \sum_{i=1}^n x_i \theta_{iC}$.

Dans l'expression de \vec{J}_i (III-80), les inconnues provenant de la linéarisation de $\vec{\omega}_i$ sont θ_{iE} , θ_{iC} et σ_{ij} , soit au total $2n + \frac{n(n+1)}{2}$ ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) inconnues. Le nombre de contraintes est n pour (III-79) ($\sum_{i=1}^n x_i \sigma_{ij} = 0$), n pour (III-82), n pour (III-85) et 1 pour (III-84), c'est-à-dire $3n + 1$. Le nombre de degré de liberté pour la détermination de θ_{iE} , θ_{iC} et σ_{ij} est $\frac{n(n-1)-2}{2}$. Il faut aussi compter les inégalités dues à la loi d'ONSAGER-CASIMIR appliquée aux coefficients diagonaux. Ces inégalités sont, respectivement pour les flux de diffusion et de chaleur, et le courant électrique :

$$\left. \begin{aligned} x_i - x_i^2 (1 - \sigma_{ii}) &= x_i (1 - x_i) + x_i^2 \sigma_{ii} \geq 0 \\ \left(\frac{\lambda_C T}{\rho H^2} \right) + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right)^2 + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left((1 - \gamma_i) \frac{H_i}{H} - 1 + \gamma \right) \theta_{iC} &\geq 0 \\ \left(\frac{\lambda_{EM}}{\rho \alpha_F^2} \right) + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right)^2 + \lambda \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_F} - 1 \right) \theta_{iE} &\geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-86})$$

Les conditions (III-79), (III-82), (III-85), (III-84) et (III-86) doivent être respectées lors de la linéarisation de $\vec{\omega}_i$ sous la forme :

$$\vec{\omega}_i = \sum_{j=1}^n (x_j \sigma_{ij} + \varepsilon_j) \vec{\varphi}_j + \theta_{iE} \vec{\varphi}_E + \theta_{iC} \vec{\varphi}_C \quad (\text{III-87})$$

Où les ε_j sont des inconnues supplémentaires intervenant ni dans les expressions des flux de diffusion et de chaleur, ni du courant électrique.

6 Calcul des flux de diffusion

Le calcul des flux de diffusion nécessite une prédiction préalable de la valeur de toutes les grandeurs nécessaires. Le calcul de la vitesse \vec{u} et de la pression passe par la résolution des équations (I-22) et (I-32) de la Part 1. La température locale est évaluée à partir du bilan d'énergie totale (I-45). Les titres massiques de chaque constituant, x_i , sont obtenus grâce à (I-21) et les vitesses des réactions chimiques (III-58). Comme ces dernières dépendent des flux de diffusion, le calcul est itératif, localement et à un instant donné. L'initialisation des vitesses de réaction néglige les flux de diffusion. Rappelons que le problème est le même pour le calcul et l'initialisation du tenseur des contraintes de cisaillement donné par la première ligne de (III-48).

La deuxième ligne de (III-48) s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} \bar{Q} &= \lambda_{V1} \bar{T} + \lambda_{V2} \bar{\delta} + \lambda_{V3} \bar{T}^{-1} \\ \vec{F}_{i1} + \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i &= -\bar{Z}_i^T \bar{Q} \bar{Z}_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \end{aligned} \right] \quad (\text{III-88})$$

Expression que l'on peut reporter dans l'équation (III-60) :

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_i &= \lambda \left(-\bar{Z}_i^T \bar{Q} \bar{Z}_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} + x_i \sum_{j=1}^n \bar{Z}_j^T \bar{Q} \bar{Z}_j \frac{\vec{J}_j}{\rho x_j} + \rho x_i (\alpha_i - \alpha_F) (\vec{E} + \vec{u} \wedge \vec{B}) + \rho x_i \frac{\gamma_i H_i - \gamma^H}{T} \overrightarrow{\text{grad}}(T) \right) \\ &+ \lambda \left((x_i - \beta_i) \overrightarrow{\text{grad}}(P) - \rho x_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \overrightarrow{\text{grad}}(x_j) - \frac{r_i \vec{J}_i}{\rho x_i} + x_i \sum_{j=1}^n \frac{r_j \vec{J}_j}{\rho x_j} \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{III-89})$$

Et que l'on peut réécrire selon la même méthode qu'en (I-70) (Part 1), où \vec{N}_i est donné par (I-70) :

$$\left(\bar{\delta} + \lambda \frac{r_i \bar{\delta}}{\rho x_i} + \lambda \frac{\bar{Z}_i^T \bar{Q} \bar{Z}_i}{\rho x_i} \right) \vec{J}_i = \sum_{j=1}^n \lambda x_j \left(\frac{r_j \bar{\delta}}{\rho x_j} + \frac{\bar{Z}_j^T \bar{Q} \bar{Z}_j}{\rho x_j} \right) \vec{J}_j + \vec{N}_i \quad (\text{III-90})$$

Pour cela nous posons, comme dans les conclusions de la Part 1, $\vec{J}^T = (\vec{J}_1^T \quad \dots \quad \vec{J}_{n-1}^T)$ car \vec{J}_n se calcule à

partir des autres flux, $\vec{L} = \begin{pmatrix} \bar{\delta} + \lambda \frac{r_1 \bar{\delta}}{\rho x_1} + \lambda \frac{\bar{Z}_1^T \bar{Q} \bar{Z}_1}{\rho x_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\delta} + \lambda \frac{r_{n-1} \bar{\delta}}{\rho x_{n-1}} + \lambda \frac{\bar{Z}_{n-1}^T \bar{Q} \bar{Z}_{n-1}}{\rho x_{n-1}} \end{pmatrix}$, $\vec{N}^T = (\vec{N}_1^T \quad \dots \quad \vec{N}_{n-1}^T)$ et

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} \lambda x_1 \left(\frac{r_1 \bar{\delta}}{\rho x_1} + \frac{\bar{Z}_1^T \bar{Q} \bar{Z}_1}{\rho x_1} \right) & \dots & \lambda x_1 \left(\frac{r_{n-1} \bar{\delta}}{\rho x_{n-1}} + \frac{\bar{Z}_{n-1}^T \bar{Q} \bar{Z}_{n-1}}{\rho x_{n-1}} \right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda x_{n-1} \left(\frac{r_1 \bar{\delta}}{\rho x_1} + \frac{\bar{Z}_1^T \bar{Q} \bar{Z}_1}{\rho x_1} \right) & \dots & \lambda x_{n-1} \left(\frac{r_{n-1} \bar{\delta}}{\rho x_{n-1}} + \frac{\bar{Z}_{n-1}^T \bar{Q} \bar{Z}_{n-1}}{\rho x_{n-1}} \right) \end{pmatrix}. \text{ Ceci donne :}$$

$$\left. \begin{aligned} (\bar{\mathbf{L}} - \bar{\mathbf{M}})\vec{\mathbf{J}} &= \bar{\mathbf{N}} \\ \vec{\mathbf{J}} &= (\bar{\mathbf{L}} - \bar{\mathbf{M}})^{-1}\bar{\mathbf{N}} \\ \vec{J}_n &= -\sum_{i=1}^n \vec{J}_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-91})$$

Pour autant que la matrice $3(n-1) \times 3(n-1)$ $\bar{\mathbf{L}} - \bar{\mathbf{M}}$ soit inversible. Si ce n'est pas le cas, c'est que les matrices $\bar{\mathbf{Z}}_i$ et les vecteurs \vec{Y}_i ont été mal choisis. Rappelons qu'ils doivent être tels que $\bar{\mathbf{D}} \boxplus \bar{\mathbf{D}} \boxplus^T$ soit une matrice symétrique définie positive, voir (III-37) et (III-38). Ils doivent aussi être tels que \vec{F}_{Ti} (III-48) soit aussi proche que possible de la partie droite de (III-34) et respecter :

$$\sum_{i=1}^n \bar{\mathbf{Z}}_i^T \bar{\mathbf{Q}} \bar{\mathbf{Z}}_i \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} = -\sum_{i=1}^n \vec{Y}_i \wedge \vec{J}_i \quad (\text{III-92})$$

La matrice $\bar{\mathbf{Q}}$ est donnée par (III-88) et \vec{T} par (III-38).

Lorsque l'initialisation indiquée plus haut est réalisée, l'optimisation sous contrainte fournit \vec{T} , $\bar{\mathbf{Z}}_i$ et \vec{Y}_i , ce qui permet d'obtenir une nouvelle valeur de chaque \vec{J}_i (III-92). Une nouvelle itération peut intervenir jusqu'à convergence.

7 Conclusions

En Part 1, nous avons pu proposer une nouvelle écriture du deuxième principe de la thermodynamique adapté aux mélanges fluides continus, qui, associé à un nouveau postulat, a permis la démonstration de plusieurs résultats, dont une première expression du flux de diffusion (I-64). D'autres résultats ont été obtenus en Part 2, dont une force volumique induite par les réactions chimiques (II-47) et l'introduction d'une force volumique d'interaction entre molécules. Ces deux aspects ont été utilisés et développés dans le présent document. La modélisation de la force volumique d'interaction entre molécules a été réalisée jusqu'à présent par une approche microscopique. Ce type d'approche est désormais courant [45] [46], mais nous lui avons préféré l'approche macroscopique grâce au deuxième principe de la thermodynamique, tel que nous l'avons proposé en Part 1 pour les mélanges fluides continus.

La section 2 a rappelé la loi de FICK, et la section 3 les relations de STEFAN-MAXWELL. La section 4 applique la nouvelle formulation du deuxième principe de la thermodynamique et le postulat associé pour modéliser les non-linéarités du flux de diffusion. L'hypothèse directrice est que les forces volumiques d'interaction entre molécules sont multiples (III-34) : une partie est incluse dans le tenseur des contraintes de cisaillement $\vec{\tau}_i$ (voir Part 2) associé à un composant, et une autre, bien qu'externe, est liée indirectement à la rhéologie du fluide. Cette hypothèse est renforcée par l'équation (II-76), qui montre aussi le lien avec les phénomènes de diffusion et les réactions chimiques (II-64). Les éléments de non-linéarité de la diffusion apparaissent dans (III-48), puis (III-60). La présentation de cette dernière équation sous la forme (III-61) n'est rien d'autre qu'une relation de STEFAN-MAXWELL généralisée, c'est-à-dire incluant les non-linéarités dues aux chocs inélastiques entre molécules. Ce travail de recherche est original et n'aurait pas été possible sans la nouvelle formulation du deuxième principe de la thermodynamique

proposée en Part 1. Attention, cette écriture de ce principe n'est applicable que pour les mélanges fluides continus.

Ainsi, nous avons démontré ces relations de STEFAN-MAXWELL en conditions non-linéaires, loin de l'équilibre, à l'aide du deuxième principe de la thermodynamique, et du postulat associé, tel que nous l'avons énoncé en section 11 de la Part 1. De plus, nous avons modélisé les non-linéarités du flux de diffusion. En section 5 nous avons montré que flux de diffusion obtenu respectait les lois d'ONSAGER-CASIMIR-MEIXNER, que ce soit sous forme non linéaire, les $\vec{\omega}_i$ masquant ces non linéarités, ou que ce soit par linéarisation locale des $\vec{\omega}_i$. Par la même occasion, nous avons justifié que le coefficient λ soit le même pour tous les constituants (I-64). Finalement, notre définition du deuxième principe de la thermodynamique a eu un effet unificateur vis-à-vis des théories citées ci-dessus, et permis leur démonstration en conditions non-linéaires et loin de l'équilibre sans faire appel ni à la théorie cinétique de MAXWELL-BOLTZMAN, ni à la théorie des fluctuations, ni à la réversibilité microscopique.

En Part 1, équation (I-54), nous avons introduit le terme γ_i , que nous avons justifié par (III-62). En effet, pour de nombreux auteurs la thermodiffusion existe [47] [48] et l'expression (III-24) représente les relations de STEFAN-MAXWELL [16], avec des k_{Ti} non nuls. Cependant, en Part 1, équation (I-65), le fait que le flux de conduction de la chaleur ne se limite pas à $-\lambda_c \overrightarrow{grad}(T)$ peut paraître surprenant, voire peu admissible. Mais, si $\gamma_i = 0 \forall i$ alors $k_{Ti} = 0 \forall i$ selon (III-62), il faut donc, dans ce cas, que k_{Ti} provienne d'autre chose, comme de la force volumique d'interaction moléculaire \vec{F}_{Ii} , qui doit être différente de (III-34) :

$$\vec{F}_{Ii} = C_m RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j y_i}{D_{ij}} \left(\frac{\vec{J}_j}{\rho x_j} - \frac{\vec{J}_i}{\rho x_i} \right) + \frac{\vec{J}_i}{\lambda} - C_m RT k_{Ti} \overrightarrow{grad}(T) \quad (\text{III-93})$$

Nous avons montré, équation (II-41), que le flux de conduction de la chaleur dépendait de la distribution des vitesses des molécules, donc de leurs collisions, ce qui pourrait justifier l'existence de γ_i compte tenu du terme $U_{ik} \vec{u}_{ik}^\delta$ que l'on y trouve (énergie interne de la $k^{\text{ème}}$ molécule de type i multipliée par son excès de vitesse par rapport à la vitesse moyenne de i). Par contre, en Part 2, équations (II-64) et (II-76), le gradient de température ne semble pas avoir d'influence directe sur ces distributions des vitesses des molécules (\overline{M}_i), donc de leurs collisions et de la force volumique d'interaction \vec{F}_{Ii} qui en résulte. Ceci jette un certain doute sur l'expression (III-93) et renforce la possibilité de l'existence de $\gamma_i \neq 0$. Cependant, en l'état actuel de nos connaissances, nous ne trancherons pas définitivement cette question, et pensons qu'il s'agit là d'une importante perspective de recherche.

Les perspectives de ces travaux originaux résident dans la vérification expérimentale du modèle de non-linéarité des flux de diffusion, (III-60) ou (III-89). Une autre perspective de recherche serait d'étudier en détail la production volumique d'énergie totale P_{Ti} donnée par (II-99) en Part 2. De la même façon, l'analyse de la production volumique d'entropie, donnée par l'équation (II-100), permettrait d'essayer de

déterminer ce que pourrait être le deuxième principe de la thermodynamique dans le cas d'un constituant particulier d'un mélange fluide continu, si tant est que ce travail soit possible.

Références

1. Y. P. TANG, D. M. HIMMELBLAU « Effective binary diffusion in mixed solvents », *AIChE* 11, 1 (1965) 54-58
2. K. B. BISCHOFF, D. M. HIMMELBLAU « Chemical process engineering, Part 1, 2 and 3 », 1965
3. D. M. HIMMELBLAU, K. B. BISCHOFF « Process analysis and simulation », John WILEY 1968
4. G. Q. CHEN, D. LEVERMORE, T. P. LIU « Hyperbolic conservation laws with stiff relaxation terms and entropy », *Comm. Pure Appl. Math.*, 47, 6 (1994) 787-830
5. Roberto NATALINI « A discrete kinetic approximation of entropy solutions to multidimensional scalar conservation laws », *Journal of differential equations*, 148, 2 (1998) 292-317
6. J. B. DUNCAN, H. L. TOOR « An experimental study of three component gas diffusion », *AIChE J.*, 8, 1 (1962) 38-41
7. James Clerk MAXWELL « On the dynamical theory of gases », *The scientific papers of J.C. MAXWELL*, 2 (1965) 26-78
8. Josef STEFAN « Über das gleichgewicht und bewegung, insbesondere die diffusion von gemischen », *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien, 2te abteilung a* 63 (1871) 63-124
9. Lev LANDAU, Evgueni LIFCHITS « Statistical physics », Pergamon Press, 1969
10. R. KRISHNA, J. A. WESSELINGH « The MAXWELL-STEFAN approach to mass transfer », *Chemical Engineering Science*, 52, 6 (1997) 861-911
11. Ludwig BOLTZMANN « Leçons sur la théorie des gaz – Part 1 », Gauthier-Villars, Paris, 1902
12. Ludwig BOLTZMANN « Leçons sur la théorie des gaz – Part 2 », Gauthier-Villars, Paris, 1905
13. C. CERCIGNANI « Theory and applications of the BOLTZMANN equation », Scottish Academic Press, Edinburgh, 1975
14. Sydney CHAPMAN, Thomas George COWLING « The mathematical theory of non-uniform gases », Cambridge University Press, New York, 1939
15. David ENSKOG, « Kinetische theorie der vorgänge in mässig verdünnten gasen », Uppsala University, 1917
16. Ross TAYLOR, R. KRISHNA « Multicomponent mass transfer », New York, Wiley, 1993
17. R. B. BIRD, W. E. STEWART, E. N. LIGHTFOOT « Transport phenomena », New York, Wiley, 1962
18. H. L. TOOR « Diffusion in three-component gas mixtures », *AIChE J.*, 3,2 (1957) 198-207
19. Rajamani KRISHNA « A simplified film model description of multicomponent interphase mass transfer », *Chemical Engineering Communications*, 3, 1 (1979) 29-39
20. W. E. STEWART, R. PROBER « Matrix calculation of multicomponent mass transfer in isothermal systems », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 3, 3 (1964) 224-235
21. H. L. TOOR « Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer – Part 2: Matrix methods », *AIChE J.*, 10, 4 (1964) 460-465

22. Daniel R. BAKER « Reducing nonlinear systems of transport equation to LAPLACE's equation », *SIAM Journal of Applied Mathematics*, 53, 2 (1993) 419-439
23. Gérard GONTIER « Mécanique des milieux déformables, Principes et théorème généraux », Dunod Paris, 1969
24. L. LANDAU et E. LIFCHITZ « Mécanique des fluides », Editions MIR, Moscou, 1971
25. Sybren Ruurds De GROOT, Peter MAZUR « Non-equilibrium thermodynamics », Dover publications, New York, 1984
26. Pierre CURIE « Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique », *Journal de physique théorique et appliquée*, 3, 1 (1894) 393-415
27. Ilya PRIGOGINE « Introduction to thermodynamics of irreversible processes », Dunod Ed., Paris, 1968
28. Lars ONSAGER « Reciprocal relations in irreversible thermodynamics I », *Physical review*, 37, 2 (1931) 405-426
29. Lars ONSAGER « Reciprocal relations in irreversible thermodynamics II », *Physical review*, 38 (1931) 2265-2279
30. Hendrik B.G. CASIMIR « On ONSAGER's principle of microscopic reversibility », *Reviews of modern physics*, 17, 2-3 (1945) 343-350
31. Ilya PRIGOGINE « Etude thermodynamique des processus irréversible », Dunod, Paris, 1947
32. Sybren Ruurds De GROOT « L'effet SORET : Diffusion thermique dans les phases condensées », North-Holland, Amsterdam, 1945
33. Josef MEIXNER « Zur theorie der irreversiblen prozesse », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 53 (1943) 235-263
34. Josef MEIXNER « Zur theorie der irreversiblen prozesse in gasen mit chemisch reagierenden und anregbaren komponenten », *Annalen der Physik*, 43 (1943) 244-270
35. Carl ECKART « The thermodynamics of irreversible processes I : the simple fluid », *Physical Review*, 58 (1940) 267-269
36. Carl ECKART « The thermodynamics of irreversible processes II : fluid mixtures », *Physical Review*, 58 (1940) 269-275
37. Josef MEIXNER « The fundamental inequality in thermodynamics », *Physica*, 59 (1972) 305-313
38. Peter MAZUR, Ilya PRIGOGINE « Thermodynamique des effets thermomagnétiques et galvanomagnétiques », *Journal de physique et le Radium*, 12, 5 (1951) 616-620
39. Josef MEIXNER « The entropy problem in thermodynamics of processes », *Rheologica Acta*, 12 (1973) 381-383
40. 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
41. Karim BEDDIAR, Yves BERTHAUD, André DUPAS « Vérification expérimentale de la relation de réciprocité d'ONSAGER pour l'électro-osmose et l'électro-filtration dans une argile naturelle », *Comptes rendus de mécanique*, 330 (2002) 893-898
42. David JOU, José CASAS-VAZQUEZ, Georgy LEBON « Extended irreversible thermodynamics », Springer, 2010

43. Sybren Ruurds De GROOT « Sur la thermodynamique de quelques processus irréversibles I. Corps simples », Le journal de physique et Le radium, 8, 6 (1947) 188-191
44. Sybren Ruurds De GROOT « Sur la thermodynamique de quelques processus irréversibles I. Diffusion thermique et phénomènes connexes », Le journal de physique et Le radium, 8, 8 (1947) 193-200
45. R. J. DI PERNA, P.-L. LIONS « Solutions globales de l'équation de BOLTZMANN », Séminaire Equations aux dérivées partielles (Ecole Polytechnique), 6 (1987-1988) 1-8
46. Cédric VILLANI « Limites hydrodynamiques de l'équation de BOLTZMANN », Séminaire N. BOURBAKI, 893 (2000-2001) 365-405
47. M. A. RAHMAN, m. Z. SAGHIR « Thermodiffusion or SORET effect : Historical review », International Journal of heat and mass transfer, 73 (2014) 693-705
48. Werner KÖHLER, Konstantin I. MOROSOV « The SORET effect in liquid mixtures – A review », Journal of non-equilibrium thermodynamics, 41, 3 (2016) 151-197