08/12/2020 . SÉANCE 5 MFT.3 1-2

TRANSPORT DANS LES ÉCOULEMENTS MULTI-CONSTITUANTS

Jusqu'à présent, on a beaucoup parlé de

→ la notion d'équilibre thermodynamique,

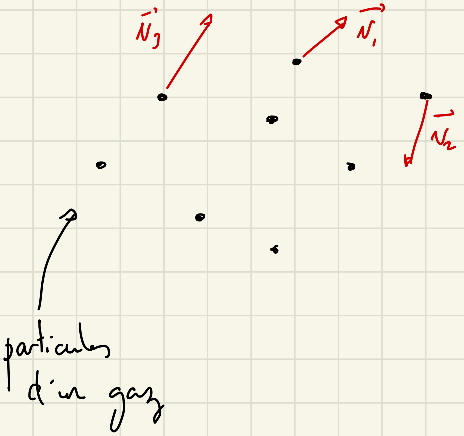
→ systèmes (réacteurs) homogènes (0D)

Ces notions d'équilibre (température, pression, potentiel thermodynamique) sont-elles applicables aux systèmes non-homogènes :

$$T(\vec{x}, t) \qquad p = p(\vec{x}, t), \quad \mu(\vec{x}, t)$$

Dans la réalité, un système est rarement à l'équilibre. On introduit alors la notion d'équilibre local

= équilibre à l'échelle d'un volume élémentaire



Distribution en vitesse de ces particules = quantité fondamentale en physique statistique

DISTRIBUTION MAXWELLIENNE

$$P(\vec{v})\, d^3\vec{v} = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\beta v^2\right) d^3\vec{v}$$

où $\beta = \dfrac{m}{2 k_B T}$

masse d'une particule

température du gaz

constante de Boltzmann

La température est reliée à l'agitation (la variance en vitesse) des particules : $T \propto \langle v^2 \rangle$

Si on peut faire une moyenne sur un volume élémentaire dans lequel les particules sont à l'équilibre (leur distribution de vitesse est Maxwellienne) alors la notion d'équilibre local est appliquée

En pratique, on montre qu'il suffit environ d'une de l'ordre du temps caractéristique entre 2 collisions pour atteindre l'équilibre :

$$\tau_{relaxation} \simeq 10^{-8} s$$

La notion de champs intervient :

$T(\bar{x}, t)$

$p(\bar{x}, t)$

$\mu_i(\bar{x}, t)$

VARIABLES INTENSIVES

$s(\bar{x}, t)$ entropie par unité de volume

$e(\bar{x}, t)$ énergie interne par unité de volume

concentration massique $\rho_i(\bar{x}, t)$, $\bar{\rho}_i(\bar{x}, t)$ concentration molaire

VARIABLES EXTENSIVES

Volume élémentaire : $V \simeq (10^{-6})^3 m^3 = 1 \mu m^3$

$$E = eV$$

$$S = sV$$

$$n_i = \bar{\rho}_i V$$

Gibbs $dE = TdS - pdV + \mu_i dn_i$

$d(eV)$ $d(sV)$ $d(\bar{\rho}_i V)$

$$e\,dV + V\,de \qquad s\,dV + V\,ds \qquad \bar{\rho}_i\,dV + V\,d\bar{\rho}_i$$

$$e\,dV + V\,de = Ts\,dV + TV\,ds - p\,dV + \mu_i\,\bar{\rho}_i\,dV + \mu_i V\,d\bar{\rho}_i$$

$$\left(e - Ts + p - \mu_i \bar{\rho}_i\right) dV = -V\,de + TV\,ds + \mu_i V\,d\bar{\rho}_i$$

$$\Big(\underbrace{eV}_{=E} - T\underbrace{sV}_{=S} + pV - \mu_i \underbrace{\bar{\rho}_i V}_{=n_i}\Big) \frac{dV}{V} = +V\left(-de + T\,ds + \mu_i\,d\bar{\rho}_i\right)$$

$$\underbrace{\left(E - TS + pV - \mu_i n_i\right)}_{=0} \frac{dV}{V} = V\underbrace{\left(-de + T\,ds + \mu_i\,d\bar{\rho}_i\right)}_{=0}$$

$$\left(E = TS - pV + \mu_i n_i\right)$$

soit $\boxed{de = T\,ds + \mu_i\,d\bar{\rho}_i}$ Identité de Gibbs

---

(I) $\dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}) = 0$ CONTINUITÉ (CONSERVATION DE LA MASSE)

où $\rho = \sum_{i=1}^{N} \rho_i$ → Chacun a une vitesse moyenne $\vec{u}$

$$\vec{u} = \frac{\sum_i \rho_i \vec{u}_i}{\sum_i \rho_i}$$

Vitesse barycentrique = vitesse du centre de masse

(II) $$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u}) + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho\vec{u}\vec{u} + p\,\vec{\vec{I}} - \vec{\vec{\tau}}\right) = \vec{0}$$

p = pression du mélange

(néglige les forces volumiques et le rayonnement)

(CONSERVATION DE LA QUANTITÉ DE MOUVEMENT LINÉAIRE)

CONSERVATION DE LA QUANTITÉ DE MOUVEMENT ANGULAIRE $\Longrightarrow$ $\vec{\vec{\tau}}$ TENSEUR SYMÉTRIQUE

(III) $$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho\left(e + \frac{1}{2}\vec{u}\cdot\vec{u}\right)\right] + \vec{\nabla}\cdot\left[\rho\vec{u}\left(e + \frac{1}{2}\vec{u}\cdot\vec{u}\right) + \vec{j}^{\,q} + \left(p\,\vec{\vec{I}} - \vec{\vec{\tau}}\right)\cdot\vec{u}\right] = 0$$

CONSERVATION DE L'ÉNERGIE TOTALE

Trois lois de conservation (masse, QdM et énergie totale) à partir desquelles on peut dériver une autre équation.

(IV) $$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho s\vec{u} + \frac{\vec{j}^{\,q}}{T}\right) = \underbrace{\sigma \geq 0}_{\text{Condition à satisfaire pour la fermeture de } \vec{\vec{\tau}} \text{ et } \vec{j}^{\,q}}$$

SECOND PRINCIPE

Pour fermer ce système, on a tout d'abord besoin d'équations supplémentaires sur les concentrations massiques :

Réactions chimiques

$$\forall i \in [\![1, N]\!], \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_i \vec{u}_i) = M_i \dot{\omega}_i$$

masse molaire

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \dot{\omega}_i$$

systèmes homogènes isochore

On définit le flux diffusif d'espèce i.

$$\boxed{\vec{j}_i^{\,m} = \rho_i (\vec{u}_i - \vec{u})}$$

flux diffusif de l'espèce i

De plus, les fractions massiques sont définies par :

$$Y_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{\rho_i}{\sum_k \rho_k}$$

donc $\boxed{\rho_i = \rho Y_i}$

d'où :

$$(\text{V}) \quad \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho Y_i \vec{u} + \vec{j}_i^{\,m}\right) = M_i \cdot \dot{\omega}_i$$

$\forall i \in [\![1, N]\!]$.

fermeture nécessaire

Remarque :

(1) $$\sum_{i=1}^{N} \vec{j}_i^{\,m} = \sum_{i=1}^{N} \rho_i (\vec{u}_i - \vec{u})$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \rho_i \vec{u}_i - \left(\cancel{\sum \rho_i}\right)\vec{u} \rightarrow \frac{\sum_k \rho_k \vec{u}_k}{\cancel{\sum_k \rho_k}}$$

$$= \cancel{\sum_{i=1}^{N} \rho_i \vec{u}_i} - \cancel{\sum_k \rho_k \vec{u}_k}$$

soit encore $$\sum_{i=1}^{N} \vec{j}_i^{\,m} = \vec{0}$$

Fick

CONTRAINTES À RESPECTER PAR LE MODÈLE

(2) Sommation des équations (V).

$$\frac{\partial}{\partial t}\Big(\rho \underbrace{\sum Y_i}_{=1}\Big) + \vec{\nabla}\cdot\Big(\rho \underbrace{\left(\sum Y_i\right)}_{=1}\vec{u} + \underbrace{\sum_i \vec{j}_i^{\,m}}_{=\vec{0}}\Big) = \sum M_i \dot{\omega}_i$$

soit encore

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}) = \underbrace{\sum M_i \dot{\omega}_i}_{=0}$$

Arrhenius

pour conservation de la masse totale

La forme non-conservative de ces équations s'obtient comme pour les écoulements des substances pures :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})$$

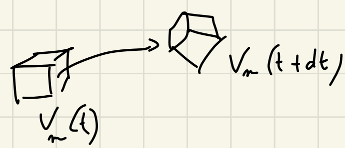
DERIVEE PARTICULAIRE

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}) = 0 \Rightarrow \underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\rho}_{\frac{d}{dt}\rho} + \rho\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = -\rho\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{u}$$

Rappel : $\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = \lim_{V_m \to 0} \frac{1}{V_m}\frac{dV_m}{dt}$



$$\frac{\partial(\rho\vec{u})}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho\vec{u}\vec{u} + p\vec{\vec{I}} - \vec{\vec{\tau}}\right) = \vec{0}$$

$$\Leftrightarrow \vec{u}\underbrace{\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})\right)}_{(\text{continuité} = 0)} + \rho\underbrace{\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u}\right)}_{\frac{d\vec{u}}{dt}} = -\vec{\nabla}p + \vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{\tau}}$$

$$\Leftrightarrow \rho\frac{d\vec{u}}{dt} = -\vec{\nabla}p + \vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{\tau}}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho\left(e + \frac{1}{2}\vec{u}\cdot\vec{u}\right)\right] + \vec{\nabla}\cdot\left[\rho\left(e + \frac{1}{2}\vec{u}\cdot\vec{u}\right)\vec{u} + \vec{j}^{q} + \left(p\vec{\vec{I}} - \vec{\vec{\tau}}\right)\cdot\vec{u}\right] = 0$$

continuité

$$\rho\frac{de}{dt} + \rho\,\vec{u}\cdot\frac{d\vec{u}}{dt} \qquad p\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}p \qquad \vec{u}\cdot(\vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{\tau}}) + \vec{\vec{\tau}}:\vec{\nabla}\vec{u}$$

$$\rho\frac{de}{dt} + \vec{u}\underbrace{\left(\rho\frac{d\vec{u}}{dt} + \vec{\nabla}p - \vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{\tau}}\right)}_{=0\ (\mathrm{QDM})} + p\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u} + \vec{\nabla}\cdot\vec{j}^{q} - \vec{\vec{\tau}}:\vec{\nabla}\vec{u} = 0$$

soit enfin l'équation de l'énergie interne

$$\boxed{\rho\frac{de}{dt} + \underbrace{\vec{\nabla}\cdot\vec{j}^{q}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{p\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u}}_{\text{travaux des forces de pression}} - \underbrace{\vec{\vec{\tau}}:\vec{\nabla}\vec{u}}_{\text{dissipation visqueuse}} = 0}$$

On écrit souvent l'équation sur l'enthalpie. $h = e + \frac{p}{\rho}$

$$p\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \underset{\text{continuité}}{=} p\left(-\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{d}{dt}\left(\frac{p}{\cancel{\rho}}\cdot\cancel{\rho}\right) + \rho\frac{d}{dt}\left(\frac{p}{\rho}\right)$$

$$\Rightarrow \quad p\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = -\frac{d}{dt}p + \rho\frac{d}{dt}\left(\frac{p}{\rho}\right)$$

On déduit :

$$\rho \frac{d}{dt}\Big(\underbrace{e + \frac{p}{\rho}}_{=h}\Big) - \frac{dp}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}^q - \bar{\bar{\tau}} : \vec{\nabla} \vec{u} = 0$$

$$\boxed{\rho \frac{dh}{dt} - \frac{dp}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}^q - \bar{\bar{\tau}} : \vec{\nabla} \vec{u} = 0}$$

Espèce :

$$\rho \frac{dY_i}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i^m = M_i \dot{\omega}_i$$

Deuxième principe :

$$\rho \frac{ds}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{j}^q}{T} \right) \geq 0$$

Fermeture de $\bar{\bar{\tau}}$, $\vec{j}^q$, $\vec{j}_i^m$?

On se restreint au cas des mélanges gazeux idéaux (DALTON)

$$V = V_i \qquad T = T_i \qquad P = \sum P_i$$

$$e = \sum Y_i e_i$$

$$h = \sum Y_i h_i$$

$$s = \sum Y_i s_i$$

$$c_v = \sum Y_i c_{v,i}$$

$$c_p = \sum Y_i c_{p,i}$$

Gaz parfaits : $P_i = \bar{\rho}_i \bar{R} T$

$$\Rightarrow P = \sum P_i = \bar{R} T \sum \bar{\rho}_i = \bar{\rho} \bar{R} T$$

où $\bar{\rho} = \sum \bar{\rho}_i$

Deuxième loi de Joule : (G.P).

ENTHALPIE

$$h_i = h_i^{\ominus}(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_{p,i}(\hat{T})\, d\hat{T}$$

$$\Rightarrow h = \sum Y_i h_i^{\ominus}(T_0) + \int_{T_0}^{T} \underbrace{\sum Y_i c_{p,i}(\hat{T})}_{c_p(\hat{T})}\, d\hat{T}$$

$$= h^{\ominus}(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_p(\hat{T})\, d\hat{T}$$

Première loi de Joule (GP) :

ENERGIE

$$e_i = e_i^{\ominus}(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_{v,i}(\hat{T})\, d\hat{T}$$

$$\Rightarrow e = \underbrace{\sum Y_i e_i^{\ominus}(T_0)}_{= e^{\ominus}(T_0)} + \int_{T_0}^{T} \underbrace{\sum Y_i c_{v,i}(\hat{T})}_{= c_v(\hat{T})}\, d\hat{T}$$

$$= e^{\ominus}(T_0) + \int_{T_0}^{T} c_v(\hat{T})\, d\hat{T}$$

$$s = \sum Y_i \, s_i^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(\hat{T})}{\hat{T}} d\hat{T} - \sum Y_i R_i \ln\left(\frac{p_i}{p^{\circ}}\right)$$

$$R_i = \frac{\overline{R}}{M_i}$$

Le tenseur des contraintes visqueuses s'écrit :

$$\overline{\overline{\tau}} = 2\hat{\mu} \left[\frac{\overline{\nabla}\vec{u} + (\overline{\nabla}\vec{u})^T}{2} - \frac{1}{3} \overline{\nabla}\vec{u} \, \overline{\overline{I}} \right]$$

avec $\hat{\mu}$: viscosité dynamique du mélange à former

Beaucoup de modèles existent pour cette loi :

WILKE : $$\hat{\mu} = \sum_{i=1}^{N} \frac{y_i \hat{\mu}_i}{\sum_j \varphi_{ij} \hat{\mu}_j}$$ (y_i : fraction molaire)

où $$\varphi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left(1 + \left(\frac{\hat{\mu}_i}{\hat{\mu}_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right)^2$$

avec $\hat{\mu}_i(T)$ (dépendance très faible en pression sauf dans la limite $P \to 0$)

la viscosité dynamique de la substance pure

→ mesures expérimentales

→ modèles de physique statistiques (potentiels)

→ simulations de dynamique moléculaire

$$\vec{j}^{q} = -k\vec{\nabla}T + \sum_i \vec{j}_i^{m} h_i \underbrace{- \bar{R}T \sum_i \frac{D_i^T}{M_i}\left[\frac{\vec{\nabla} y_i}{y_i} + \left(1-\frac{M_i}{M}\right)\frac{\vec{\nabla} p}{p}\right]}_{= \vec{j}^{T}}$$

Conductivité thermique du mélange

$$k = \frac{1}{2}\left(\underbrace{\sum_i y_i k_i}_{\text{moyenne arithmétique}} + \overbrace{\frac{1}{\sum_i y_i / k_i}}^{\text{moyenne harmonique}}\right)$$

où k_i sont mesurés expérimentalement / à partir de simulation (DM)

D_i^T : coefficient de diffusivité thermique

$$j_i^{m} = \rho \sum_{k \neq i} \frac{M_i D_{ik} y_k}{M}\left[\frac{\nabla y_k}{y_k} - \left(1-\frac{M_k}{M}\right)\frac{\nabla p}{p}\right] - D_i^T \frac{\nabla T}{T}$$

Coefficient de diffusivité multi-espèce

Equation sur la température : à partir de

$$\rho \frac{dh}{dt} - \frac{dP}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}^{q} - \bar{\bar{\tau}} : \vec{\nabla} \vec{u} = 0$$

$$h = \sum Y_i h_i^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^{T} \sum Y_i c_{p,i}(\hat{T}) \, d\hat{T}$$

$$\vec{j}^{q} = -k \vec{\nabla} T + \sum_i \vec{j}_i^{m} h_i + \vec{j}^{T}$$

on montre que

somme sur les réactions (J)

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = - \sum_{j=1}^{J} r_j \Delta H_j + \frac{dP}{dt}$$

$$- \sum_i C_{p,i} \vec{j}_i^{m} \cdot \vec{\nabla} T$$

$$+ \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T)$$

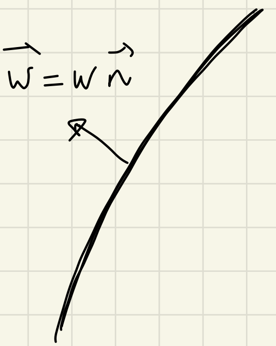
$$- \vec{\nabla} \cdot \vec{j}^{T}$$

$$+ \bar{\bar{\tau}} : \vec{\nabla} \vec{u}$$

Condition aux limites aux interfaces / frontières

VAPEUR
$\alpha = 1$

$\vec{W} = W\vec{n}$



LIQUIDE
$\alpha = 2$

$$[\![\varphi]\!] = \varphi_2 - \varphi_1$$

Condition de conservation

$$[\![\rho_\alpha (\vec{u}_\alpha - \vec{w}) \cdot \vec{n}]\!] = 0$$

CONSERVATION DE LA MASSE

(en l'absence d'accumulation de masse à l'interface, c.à.d pas de surfactant)

$$[\![\rho_\alpha \vec{u}_\alpha (\vec{u}_\alpha - \vec{w}) \cdot \vec{n} + (p_\alpha \bar{\bar{I}} - \bar{\bar{\tau}}_\alpha) \cdot \vec{n}]\!] = \vec{0}$$

CONSERVATION DE LA QDM

(pas de tension de surface)

$$[\![\rho_\alpha \left(e_\alpha + \frac{1}{2} \vec{u}_\alpha \cdot \vec{u}_\alpha\right)(\vec{u}_\alpha - \vec{w}) \cdot \vec{n} + \vec{j}^{\,q}_\alpha \cdot \vec{n}$$
$$(p_\alpha \bar{\bar{I}} - \bar{\bar{\tau}}_\alpha) \cdot \vec{u}_\alpha \cdot \vec{n}]\!] = 0$$

CONSERVATION DE L'ENERGIE

$$\left[\!\left[\rho_\alpha Y_{i\alpha} (\vec{u}_\alpha - \vec{w}) \cdot \vec{n} + \vec{j}^{\,m}_{\alpha i} \cdot \vec{n} \right]\!\right] = \dot{\omega}_i^{s}$$

REACTIONS HETEROGENE

ORGANISATION DES TP

→ Installation de Julia ? (v 1.5 ou supérieur)

→ Ouverture du terminal

julia>

"]"

(@v1.5) pkg>

(@v1.5) pkg> add Pluto

(@v1.5) pkg>

backspace

julia> using Pluto

julia> Pluto.run()

Ouverture de la page d'accueil

→ Création d'un notebook

Cliquer sur "Create new notebook"

→

→ Merci de me faire savoir d'ici à demain qui n'a pas d'ordinateur portable

→ Qui n'arrive pas à installer julia / pluto