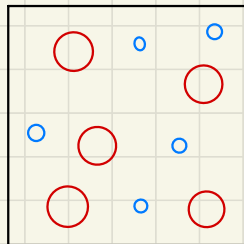


ÉCOULEMENTS MULTICONSTITUANT CHANGEMENT DE PHASE

- 5 séances cours / TD (3H)
- 2 séances TP (3H)
- Évaluation
 - Devoir sur table (70%)
 - CR TP (30%)

ENSEIGNEMENT

- Mélanges (gaz ou liquide) avec plusieurs espèces
Ex : air (O_2 , H_2 , Ar, CO_2 , H_2O , Kr ...)
- Milieux homogènes (OD)
 - cinétique chimique
 - homogène (1 seule phase, gaz)



○ : O_2

○ : H_2

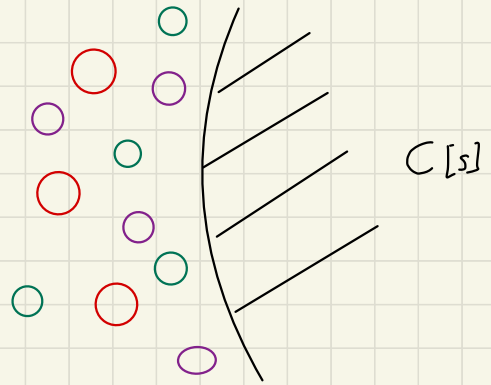
→ Milieux hétérogènes

- circulaire
- hétérogène

○ : O_2

○ : CO

○ : CO_2



→ Multitude de phénomènes

- locaux (chimie)
- Transport (diffusion, convection)
- Multi-échelle = difficile à résoudre

→ Méthodes de résolution

- Analytique (système dynamique, méthodes asymptotiques)
- Numérique

→ Outils

- Notebook
- langage (à la Matlab) : Julia

MELANGES GAZEUX

Thermodynamique des mélanges de substances **simples**

seuls forces qui travaillent sont
les forces de pression via un
changement de volume
(~~forces électromagnétiques, ...~~)
 $\delta W = -P dV$

Mélanges parfaits

Substances / gaz parfait

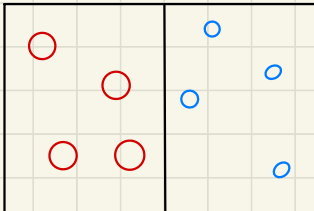
Intro

Un phénomène qui nous concerne : mélange ("mixing")

→ repose sur les collisions entre molécules

→ domine la physique

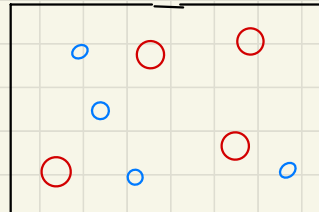
SUBSTANCES PURES



Oxidizer

Fuel

MELANGE



Chaque substance est caractérisée par :

→ **espèces** : $O_2, N_2, Ar, CO, CO_2, H_2O$
(N)

→ masse : m_i ($i \in \llbracket 1, N \rrbracket$)

Physique - ingénierie → SI MKS (meter - kilogram - second)

Chimie → SI CGS (centimeter - gram - second)

Ex : Energie MKS Joule

CGS 1 Erg = 10^{-7} J

Force MKS NEWTON

CGS DYNE

$[m_i]$ en $\begin{cases} [\text{kg}] \\ [\text{g}] \end{cases}$

→ composition (nombre de mol) n_i pour $i \in \llbracket 1, N \rrbracket$

$[n_i]$ en mol

1 mol = N_A molécules avec

$N_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ molécules

On peut manipuler m_i, n_i (grandeurs extensives)

→ masse totale : $m = \sum_{i=1}^N m_i$) GRANDS
→ nombre total de mol : $n = \sum_{i=1}^N n_i$) EXTENSIVES

On peut aussi les combier pour obtenir des grandeurs intensives.

• Fractions massiques : $\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket$, $Y_i = \frac{m_i}{m}$

Propriétés : $\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket$, $0 \leq Y_i \leq 1$

$$\sum_{i=1}^N Y_i = 1$$

• Fractions molaires : $\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket$, $y_i = \frac{n_i}{n}$

Propriétés : $\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket$, $0 \leq y_i \leq 1$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1$$

• la masse molaire : $\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket$, $M_i = \frac{m_i}{n_i}$

$$\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket \quad Y_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^N m_j}$$

$$= \frac{M_i n_i}{\sum_{j=1}^N M_j n_j} \cdot \frac{n}{n}$$

$$\boxed{m_i = M_i n_i}$$

$$\Rightarrow Y_i = \frac{M_i \left(\frac{n_i}{n} \right)}{\sum_{j=1}^N M_j \left(\frac{n_j}{n} \right)}$$

$\frac{n_i}{n} = y_i$ $\frac{n_j}{n} = y_j$

$$\Rightarrow Y_i = \frac{M_i y_i}{\sum_{j=1}^N M_j y_j}$$

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

$$y_i = f(y_1, \dots, y_N; M_1, \dots, M_N)$$

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{\frac{n_i}{M_i}}{\sum_j \frac{n_j}{M_j}} \times \frac{m}{m}$$

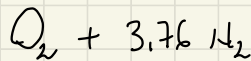
$$\Rightarrow y_i = \frac{\frac{1}{M_i} \cdot \frac{n_i}{m} = y_i}{\sum_j \frac{1}{M_j} \cdot \frac{n_j}{m} = y_j} = \frac{y_i / M_i}{\sum y_j / M_j}$$

On peut aussi définir la masse molaire du mélange :

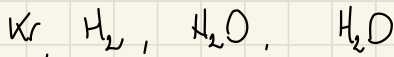
$$M = \frac{m}{n} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{n} = \sum_{i=1}^N M_i \cdot \frac{n_i}{n} = y_i$$

$$\Rightarrow M = \sum_{i=1}^N M_i y_i$$

Exemple L'air est souvent modélisé par le modèle suivant :



On néglige plusieurs : Ar, CO₂, He, O₃, H₂, CH₄



dont ces espèces ne représentent pas plus de 1%

Calculons \rightarrow les fractions molaires et massiques (y_i et Y_i)
 \rightarrow la masse molaire moyenne (M)

Mélanges parfaits / idéaux

On définit l'énergie interne d'un mélange

$$\begin{array}{c} \text{grandeur} \\ \text{extensive} \end{array} \nearrow E = E(T, P, n_1, \dots, n_N) \quad (I)$$

On définit une **grandeur molaire partielle** comme étant la dérivée d'une grandeur extensive du mélange par rapport à la composition n_i en maintenant $(n_j)_{j \neq i}$ et (T, P) constant.

Ex: l'énergie molaire partielle de l'espèce i :

$$\forall i \in [1, N], \quad \bar{e}_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

• volume molaire partiel : soit V le volume occupé par le mélange, le volume molaire partiel est défini par

$$\forall i \in [1, N], \quad \bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Étant donnée la dépendance de E en T, P et $(n)_i$ on

écrit naturellement :

$$\bar{e}_i = \bar{e}_i(T, P, n_1, \dots, n_N).$$

MÉLANGES NON-IDEAUX
(IMPARFAITS)

Un mélange parfait est un mélange pour lequel :

$$\bar{e}_i = \bar{e}_i(T, P)$$

$$\bar{v}_i = \bar{v}_i(T, P)$$

Un mélange parfait a aussi la propriété :

$$\bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \bar{h}_i(T, P)$$

Attention : pour un mélange parfait, toutes les propriétés partielles ne sont pas indépendantes de la composition :

Contre-exemple : $\bar{s}_i(T, P, n_1, \dots, n_n)$

Mélanges parfaits de gaz parfaits : le modèle de DALTON

les hypothèses qui caractérisent ce modèle sont les suivantes :

(1) les constituants sont à la même température

$$\forall i \in [1, N], \quad T_i = T$$

(2) Chaque constituant occupe l'intégralité du volume

$$\forall i \in [1, N], \quad V_i = V$$

(3) Chaque constituant possède une pression partielle (P_i) dont la somme forme la pression totale du mélange

$$P = \sum_{i=1}^N P_i$$

Notations l'utilisation des $\bar{}$ est réservé aux quantités molaires tandis que les quantités massiques n'en ont pas.

• les concentrations molaires : $\bar{\rho}_i = \frac{n_i}{V}$

où $[\bar{\rho}_i] = \frac{[\text{mol}]}{[\text{cm}]^3}$ ou $\frac{[\text{mol}]}{[\text{m}]^3}$

• les concentrations massiques : $\rho_i = \frac{m_i}{V}$

où $[\rho_i] = \frac{[\text{g}]}{[\text{cm}]^3}$ ou $\frac{[\text{kg}]}{[\text{m}]^3}$

• les concentrations totales :

$$\bar{\rho} = \frac{n}{V}$$

$$\text{ou } \rho = \frac{m}{V}$$

• Propriétés

$$\bar{\rho}_i = \frac{n_i}{V} \times \frac{n}{n} = \underbrace{\frac{n_i}{n}}_{= y_i} \times \underbrace{\frac{n}{V}}_{=\bar{\rho}} = y_i \bar{\rho}$$

$$\bar{\rho}_i = \frac{m_i}{V} \times \frac{m}{m} = \underbrace{\frac{m_i}{m}}_{= y_i} \times \underbrace{\frac{m}{V}}_{=\rho} \times \frac{1}{M_i} = \frac{y_i \rho}{M_i}$$

• Autres définitions : les volumes spécifiques

du mélanges

$$v = \frac{V}{n}$$

$$\bar{v} = \frac{V}{m}$$

des espèces

$$n_i = \frac{V}{m_i}$$

$$\bar{n}_i = \frac{V}{m_i} \neq \bar{v}_i$$

Rapels thermodynamique

Premier principe : $dE = \delta Q + \delta W$

Second principe : $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

le modèle du gaz parfait par espèce :

$$P_i V_i = n_i \bar{R} T_i \quad \text{avec } \bar{R} = N_A k_B$$

la constante des gaz parfait
 $= 8,314 \text{ J/mol/K}$

On peut montrer que le modèle de Dalton avec un mélange de gaz parfait, le mélange lui-même se comporte comme un gaz parfait :

$$\forall i \in \{1, \dots, N\} \quad P_i V = n_i \bar{R} T$$

$$\Leftrightarrow P_i = \frac{n_i \bar{R} T}{V}$$

$$\Rightarrow P = \sum_{i=1}^N P_i = \sum_{i=1}^N n_i \frac{\bar{R} T}{V} = \frac{\bar{R} T}{V} \left(\underbrace{\sum_{i=1}^N n_i}_{=n} \right)$$

$$\Rightarrow P = n \frac{\bar{R} T}{V}$$

$$\Rightarrow PV = n \bar{R} T$$

Autre de ces équations :

$$P_i V = n_i \bar{R} T \Rightarrow P_i = \left(\frac{n_i}{V} \right) \bar{R} T$$

$= \bar{P}_i$

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

$$P V = n \bar{R} T \Rightarrow P = \left(\frac{n}{V} \right) \bar{R} T$$

$= \bar{P}$

Exemple d'un mélange binaire :

Soit un mélange de deux espèces, A et B

$$n = n_A + n_B \quad \text{nombre total de moles.}$$

Chaque espèce est séparée à la fois.

$$P_A V_A = n_A \bar{R} T_A \quad \text{et} \quad P_B V_B = n_B \bar{R} T_B$$

Or d'après le modèle de Dalton,

$$V_A = V_B = V \quad \text{et} \quad T_A = T_B = T$$

$$\text{Donc} \quad P_A V = n_A \bar{R} T \quad \text{et} \quad P_B V = n_B \bar{R} T$$

D'autre part, pour le mélange

$$P V = n \bar{R} T$$

On isole n , n_A et n_B pour trouver

$$n = \frac{PV}{RT}, \quad n_A = \frac{P_A V}{RT} \quad \text{et} \quad n_B = \frac{P_B V}{RT}.$$

maintenant, $n = n_A + n_B$, donc

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_A V}{RT} + \frac{P_B V}{RT} \Rightarrow P = P_A + P_B.$$

On a aussi:

$$\frac{P_A V}{PV} = \frac{n_A RT}{n RT} = \frac{n_A}{n} = y_A$$

donc

$$P_A = y_A P$$

$$P_B = y_B P$$

Calculons maintenant l'énergie de ce mélange binaire:

$$\begin{aligned} E &= m e = m_A e_A + m_B e_B \\ &= m \left(\underbrace{\frac{m_A}{m}}_{=y_A} e_A + \underbrace{\frac{m_B}{m}}_{=y_B} e_B \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E = m (y_A e_A + y_B e_B)$$

$$\Rightarrow e = \frac{E}{m} = y_A e_A + y_B e_B$$

Environnement de calcul scientifique

- le logiciel Julia et le langage
- Package manager

(I) INSTALLATION LOGICIEL

julia.org : télécharger binaire (exe sur Windows)
installation

(II) INTERPRÉTEUR Julia / Console / REPL

Cliquer sur l'icône Julia


(III) PACKAGE MANAGER

Depuis la console Julia, taper "]"

Installation du package Pluto.jl

```
pkg> add Pluto
```

(IV) Utilisation de Pluto

Revenir dans la console Julia ( Backspace)

Charger le 25 lignes Pluto `julia> using Pluto`

Lancement de Pluto `julia> Pluto.run()`

(V) Un premier notebook

Ch. 1. "Credic = new notebook"

2 types de cellules

→ Markdown. texte structure

(equations, listes, tableaux, images)

→ Code

D'ici au prochain cours, essayer de reproduire ce qui vient d'être présenté.

vincent.le-chenadec @ univ-eiffel.fr

Documents :

→ notebook

→ notes

→ liens vers vidéos/audio

sur le nt : vlc1.github.io/mjt-3-1-2

la semaine prochaine

→ Terminer la partie Thermo

→ Critique

→ Paul : support technique