

LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE

Communication
présentée au Comité technique
de la Société
Hydrotechnique de France
le 21 novembre 1968

PAR G. MEYER *

Introduction

Ce bref exposé fait le point des conceptions actuelles sur les équations locales de diffusion dans un fluide à plusieurs composants en mouvement.

Dans la première partie, consacrée à la diffusion isotherme binaire, on insiste sur l'importance d'une définition rigoureuse du coefficient de diffusion selon les choix du référentiel, du titre ou de la concentration et du flux de diffusion et l'on expose l'origine exacte de la correction de Stefan.

Dans les deux autres parties, on étudie le problème le plus général en insistant sur tous les problèmes d'interaction entre la diffusion, les transferts thermiques, les réactions chimiques et les contraintes dans le fluide, en choisissant le point de vue de la thermodynamique des phénomènes irréversibles tel qu'il a été développé dans ce domaine, principalement par Prigogine, Meixner et de Groot, et dont on trouvera, à la fin, la bibliographie essentielle.

Diffusion binaire isotherme

- La loi de Fick, loi approchée.
- Définitions des coefficients de diffusion.

1. Considérons tout d'abord la diffusion unidimensionnelle de deux constituants (1) et (2) selon la direction Ox , d'un repère fixe $Oxyz$.

On désigne par \vec{V}_1 et \vec{V}_2 les vitesses de chacun des constituants, c'est-à-dire la vitesse barycentrique de chacune des espèces, par ρ_1 , ρ_2 la masse de cha-

cun des constituants par unité de volume, c'est-à-dire la concentration massique, et enfin par \dot{n}_1 et \dot{n}_2 les concentrations molaires.

Les titres massiques et molaires sont définis par :

$$N_1^+ = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{\rho_1}{\rho} \quad N_1 = \frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2} = \frac{\dot{n}_1}{\dot{n}}$$

Les masses molaires des constituants sont M_1 et M_2 .

On suppose que le mélange est isotherme, que les parois sont fixes, qu'aucun mouvement d'ensemble n'est créé dans le fluide par un dispositif externe.

Dans une telle configuration, Fick postule que le flux massique ϕ_1 du constituant (1) à travers une surface unité perpendiculaire à Ox est donné par :

$$\phi_1 = -k \frac{\partial N_1^+}{\partial x}(x, t) \quad (1)$$

L'équation de diffusion qui porte son nom s'en déduit :

$$\frac{\partial N_1^+}{\partial t} = k \frac{\partial^2 N_1^+}{\partial x^2} \quad (2)$$

L'étude de l'évaporation au-dessus d'une surface libre effectuée par Stefan montre immédiatement que cette loi est approchée sinon incorrecte. Effectivement, le constituant qui s'évapore apparaît à une frontière, avec une certaine vitesse alors que la vitesse de l'autre constituant y est nulle. La vitesse barycentrique du mélange n'est donc pas nulle. Cette vitesse est définie par :

$$\vec{V} = N_1^+ \vec{V}_1 + N_2^+ \vec{V}_2 \quad (3)$$

On peut se demander dans ce cas quelle justification il peut y avoir à écrire la relation (1) dans un repère fixe. Dans le cas de l'évaporation, le flux

* Maître Assistant, Faculté des Sciences de Paris.

donné par la relation (1) ne peut être satisfaisant si l'on suppose que la pression totale du milieu gazeux est constante. Toute relation du type (1) doit être modifiée par une correction habituellement dénommée correction de Stefan, traduisant l'influence du mouvement barycentrique, exprimant simplement que la loi choisie est incorrecte. Cette correction relative varie comme N_1^{+2} . Dans la majorité des cas, il existe un mouvement moyen généré par la diffusion, même si aucun mouvement n'est provoqué de façon externe.

2. La question du choix du référentiel où peut être écrite une relation du type (1), est en fait une question générale, qui n'a pas de rapport direct avec les conditions aux limites, comme l'exemple précédent pourrait le laisser supposer, elle provient de l'existence constante d'un mouvement barycentrique.

Cette question est fondamentale quand on étudie la diffusion dans un fluide en mouvement forcé. Dans la plupart des cas, les vitesses des constituants sont peu différentes les unes des autres et l'étude de la diffusion se réduit sous son aspect fondamental à l'étude des écarts des mouvements des différents constituants par rapport à un mouvement moyen d'ensemble. Les propriétés tout à fait spécifiques du barycentre (centre de gravité) d'un système, bien connues en Mécanique, suffiraient à rendre intuitif le choix du mouvement barycentrique comme mouvement moyen. Aucun autre mouvement moyen, tel le mouvement moyen moléculaire, n'a de sens en dynamique. Effectivement on admet et nous reviendrons sur cette hypothèse plus loin, que le mouvement moyen du mélange de masse volumique ρ , défini à partir du champ de vitesse barycentrique satisfait aux équations de Navier-Stokes, avec une viscosité caractéristique du mélange.

Aussi nous introduirons les écarts à la vitesse barycentrique :

$$\Delta \vec{V}_1 = \vec{V}_1 - \vec{V} \quad \Delta \vec{V}_2 = \vec{V}_2 - \vec{V} \quad (4)$$

Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz (étude des gaz à faible pression), on démontre alors que la loi locale de diffusion peut s'écrire, en l'absence de champ de forces :

$$N_1^+ \Delta \vec{V}_1 = - D \vec{\text{grad}} N_1^+ \quad (5)$$

Dans cette théorie, les interactions entre les molécules ne sont fonction que de leurs distances réciproques, et l'on exclut la possibilité d'interactions (collisions) simultanées de plus de deux molécules. On peut alors calculer des approximations théoriques de D en fonction des lois de force c'est-à-dire des modèles moléculaires. Le coefficient de diffusion D ainsi défini est symétrique vis-à-vis des deux constituants. Dans le cas très courant du potentiel de Lennard-Jones, seule la deuxième approximation de D montre une dépendance de la concentration.

En l'absence de réaction chimique, l'équation de conservation de la masse du constituant (1) s'écrit :

$$\rho \frac{DN_1^+}{Dt} = - \text{div} \rho_1 \Delta \vec{V}_1 \quad (*) \quad (6)$$

(*) L'opération D/Dt désigne la dérivée en suivant le mouvement barycentrique et non le mouvement du constituant considéré. $D/Dt = \partial/\partial t + \vec{V} \vec{\text{grad}}$.

Les intensités de flux de diffusion s'écrivent d'après (5) :

$$\rho_1 \Delta \vec{V}_1 = - \rho_2 \Delta \vec{V}_2 = - \rho D \vec{\text{grad}} N_1^+ \quad (7)$$

Ainsi obtient-on l'équation générale de diffusion :

$$\rho \frac{DN_1^+}{Dt} = \text{div} (\rho D \vec{\text{grad}} N_1^+) \quad (8)$$

En supposant ρ et D constants, c'est-à-dire à faible variation de concentration, on peut comparer cette loi à la loi de Fick, en la mettant sous la forme :

$$\frac{\partial N_1^+}{\partial t} + \vec{V} \vec{\text{grad}} N_1^+ = D \Delta N_1^+ \quad (9)$$

La nécessité des corrections de Stefan provient de l'ablation du terme $\vec{V} \vec{\text{grad}} N_1^+$.

3. Nous justifierons par la suite que les équations (5), (7), (8) peuvent être écrites pour tous les mélanges isothermes en l'absence de champ de force.

Nous allons tout d'abord insister sur la nécessité de toujours se rapporter à l'équation (5) pour définir le coefficient de diffusion sans risque d'erreur.

a) Tout en se référant au mouvement moyen barycentrique, on trouve dans la littérature des expressions de la loi locale de diffusion telles que :

$$\rho_1 \Delta \vec{V}_1 = - D^* \rho \vec{\text{grad}} N_1 \quad (10)$$

$$\rho_1 \Delta \vec{V}_1 = - D_{12} \vec{\text{grad}} \rho_1 \quad (11)$$

La première de ces relations est encore souvent utilisée par les chimistes qui restent attachés aux titres molaires. Le coefficient D^* est lié au coefficient de diffusion par la relation :

$$D^* = D \frac{M_1 M_2}{(M_1 N_1 + M_2 N_2)^2}$$

Quelle que soit la concentration des constituants, il est évident que l'écart entre D et D^* , qui dépend de $(M_1 - M_2)$ peut être important. Le coefficient D_{12} introduit par l'équation (11) est aussi dangereux, et de plus il n'est plus symétrique vis-à-vis des deux constituants; il est lié à D par la relation :

$$D_{12} = D \frac{M_2}{M} \quad D_{21} = D \frac{M_1}{M}$$

avec :

$$M = N_1 M_1 + N_2 M_2$$

b) Les chimistes se réfèrent aussi très souvent à un mouvement moyen moléculaire défini par le champ de vitesse :

$$V^* = N_1 \vec{V}_1 + N_2 \vec{V}_2$$

Si l'on considère les intensités de flux molaires de diffusion :

$$\dot{n}_1 \Delta \vec{V}_1^* = \dot{n}_1 (\vec{V}_1 - V^*) \quad \dot{n}_2 \Delta \vec{V}_2^* = \dot{n}_2 (\vec{V}_2 - V^*)$$

on peut écrire les équations locales de diffusion sous la forme :

$$\dot{n}_1 \Delta \vec{V}_1^* = - \dot{n}_2 \Delta \vec{V}_2^* = - D \vec{\text{grad}} \dot{n}_1$$

sans introduire de nouveaux coefficients. Cepen-

dant, à cause des équations du mouvement, de telles définitions n'ont aucun intérêt.

c) En conclusion nous pouvons affirmer que bien des confusions sont possibles. Une de leurs principales conséquences est l'incertitude qui peut planer sur bien des tables de coefficients de diffusion parce qu'elles ne définissent pas le coefficient tabulé. D'autre part, lorsque les constituants sont en proportion voisines, et si les masses moléculaires sont très différentes, il est très important de savoir si le mouvement barycentrique a bien été considéré dans l'expérience de mesure, qui est une expérience sans convection forcée. Dans ces conditions les erreurs introduites par le choix du référentiel peuvent être minimales dans deux cas :

— lorsque les masses moléculaires sont voisines, les référentiels sont pratiquement confondus et l'on peut écrire n'importe laquelle des équations dans n'importe quel référentiel, soit fixe, soit animé de n'importe quelle vitesse moyenne.

— si l'un des constituants est en très faible proportion, par exemple (1), pour ce constituant seulement on peut écrire n'importe laquelle des équations précédentes sans préciser le référentiel; cela provient des limites :

$$M \# M_2 \quad \Delta \vec{V}_1 \# \Delta \vec{V}_1^* \quad \frac{M_2}{M_1} \Delta \vec{V}_2 \# \Delta \vec{V}_2^*$$

La diffusion moléculaire : phénomène irréversible - Nécessité d'une théorie générale - Phénomènes croisés

1. Le cas de la diffusion isotherme binaire est le cas le plus simple en pratique et cependant l'équation locale de diffusion, qui expérimentalement semble être correcte, ne trouve de démonstration complète que pour le modèle simple de la théorie cinétique, qui permet d'envisager également l'effet d'un gradient thermique et d'un champ de forces, et parvient à un calcul explicite des coefficients introduits.

Pour les gaz denses et les liquides (voir [18]), il faut considérer des interactions qui dépendent de l'orientation des molécules et de la possibilité de collisions simultanées entre plus de deux molécules. Les différentes théories, tant en théorie cinétique qu'en mécanique statistique, ne parviennent pas encore à des résultats utilisables; de plus certaines interactions peuvent nécessiter la considération d'effets quantiques. Dans les théories cinétiques on introduit aussi des hypothèses qui ne sont pas sûres (*).

Le problème se complique encore si l'on étudie un système en mouvement qui est le siège de dissipation visqueuse, de diffusion, de conduction thermique, de réactions chimiques.

Chacun de ces phénomènes est du point de vue thermodynamique un phénomène irréversible. Chacun, pris isolément, possède, comme la diffusion, sa propre loi phénoménologique, par exemple la loi de Fourier pour la conduction, la relation tenseur des contraintes-tenseur des vitesses de déformation en mécanique des fluides.

(*) Nous en donnerons plus loin un exemple : la diffusion ternaire.

L'étude de cas particuliers en théorie cinétique des gaz montre que des différents phénomènes ne se superposent pas mais interagissent en eux. Par exemple les phénomènes de diffusion et de conduction thermique donnent naissance à un phénomène d'interaction, la diffusion thermique, qui n'est pas forcément négligeable puisque c'est l'effet principal considéré dans certaines applications.

Aussi, dans le cas le plus général où l'étude directe d'un modèle physique est impossible, on a besoin d'une théorie permettant de déterminer les lois phénoménologiques, de généraliser si possible les résultats de la théorie cinétique, de prévoir les interactions possibles des phénomènes croisés et leur forme.

A l'heure actuelle il existe deux grandes théories remplissant ce rôle : le thermodynamique des phénomènes irréversibles et la mécanique statistique.

Il nous a semblé que, pour arriver plus rapidement aux conséquences qui nous intéressent, un exposé sous l'angle de la thermodynamique des phénomènes irréversibles serait plus simple. Néanmoins nous insistons sur l'étroite liaison qui existe entre la thermodynamique des phénomènes irréversibles et la mécanique statistique pour justifier certaines hypothèses fondamentales, parce que seule la mécanique statistique repose sur une représentation physique de la matière, celle des systèmes macroscopiques constitués d'un nombre immense d'atomes et de molécules.

2. La thermodynamique des phénomènes irréversibles se propose d'étudier l'évolution continue de systèmes évoluant selon un processus irréversible. Elle comporte une généralisation du second principe et des lois nouvelles. Elle s'est développée depuis 1850. On trouvera dans la bibliographie et particulièrement dans [4] des éléments historiques.

Ce n'est qu'en 1941 que Meixner, puis Prigogine (1947) explicitèrent les lois fondamentales des phénomènes irréversibles pour des milieux continus fluides.

3. Lois fondamentales des phénomènes irréversibles.

Nous donnons ici un exposé très succinct des lois fondamentales des phénomènes irréversibles que l'on peut trouver dans [4] et [8].

Les systèmes que nous étudions ont une irréversibilité qui se caractérise essentiellement par des gradients des variables d'état locales telles que la température et les titres. Aussi la première question que l'on peut se poser est celle de la définition des fonctions thermodynamiques. Pour que celles-ci soient définies il faut obligatoirement que soit vérifié le postulat suivant :

« Si l'on considère un système dans lequel ont lieu des phénomènes irréversibles, toutes les fonctions thermodynamiques d'état existent pour chaque petit élément du système. Ces grandeurs thermodynamiques sont les mêmes fonctions des variables locales que celles des systèmes à l'équilibre. Le système auquel on applique ce postulat est l'élément de volume animé du mouvement barycentrique. Ce postulat est vérifié pour un grand nombre d'applications pratiques si les gradients des variables d'état ne sont pas trop importants. Ce postulat est dénommé « postulat de l'équilibre local » et son domaine de validité est parfaitement défini en théo-

rie cinétique des gaz; c'est celui où les deux premiers termes du développement de la fonction de distribution par la méthode de Chapman-Enskog sont une approximation suffisante.

La pression qui doit être utilisée dans toute relation thermodynamique doit être celle qui se déduit des fonctions thermodynamiques, par exemple par la relation :

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T, N_k}$$

f : énergie libre massique;

v : volume massique du mélange.

Cette pression peut être dans un phénomène irréversible différent de la pression définie à partir du tenseur des contraintes :

$$P = - \frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii}$$

Le système auquel on applique le postulat de l'équilibre local est un système ouvert à l'intérieur duquel peuvent avoir lieu des réactions chimiques. On peut calculer sa variation d'entropie massique par la formule de Gibbs-Duhem :

$$T \frac{Ds}{Dt} = \frac{Du}{Dt} + p \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) - \sum_k g_k \frac{DN_k}{Dt} \quad (12)$$

La définition du potentiel chimique massique de chaque constituant k , g_k sera rappelée ultérieurement; u est l'énergie interne massique.

En thermodynamique des phénomènes irréversibles on part de l'idée que l'irréversibilité est mesurée par la vitesse de production interne d'entropie. La variation d'entropie S d'un système peut être écrite sous la forme :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad (13)$$

$\delta_e S$ représente la variation d'entropie due aux apports extérieurs, par exemple;

$\delta_e S = (\delta Q/T)$, s'il n'y a que la conduction;

$\delta_i S$ est la production interne d'entropie due à l'évolution irréversible du système, elle est positive.

Dans tous les cas la production interne d'entropie peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d_i S}{dt} = \sigma [S] = \frac{1}{T} \sum_i \Phi_i X_i + \frac{1}{T} \sum_l \Phi_l Y_l \quad (14)$$

Dans cette expression les Φ_i sont les « flux généralisés » (intensité de flux massique ou thermique, vitesses de réaction, etc.), et les X_i et Y_l sont les forces généralisées qui en sont les causes (gradients de potentiels chimiques forces extérieures, divergence du champ de vitesse, affinité chimique, etc.). On distingue simplement les X_i qui sont des fonctions de toutes les variables comme des vitesses, et les Y_l qui sont fonction des vitesses uniquement. Les forces peuvent être liées entre elles par des relations linéaires. Ces forces sont des scalaires, des vecteurs ou des tenseurs, et les produits sont des produits contractés.

Le premier principe de la Thermodynamique des phénomènes irréversibles s'énonce alors ainsi :

« Si le système n'est pas trop loin de l'équilibre, les flux et les forces généralisées sont liées par des relations linéaires. »

Tout flux Φ_i est lié aux forces généralisées par une relation :

$$\Phi_i = \sum_m L_{im} X_m + \sum_n L_{in} Y_n \quad (15)$$

Le milieu pouvant être considéré comme isotrope, la relation (15) doit être invariante dans une rotation d'axes ou une réflexion. Nous supposons que dans l'expression de la production d'entropie ne figurent que les produits contractés de tenseurs symétriques à trace nulle, de tenseurs antisymétriques, enfin des produits de traces. Il suffit pour cela de faire les décompositions nécessaires.

Cette décomposition préalable étant faite, on montre alors que la relation (15) ne peut être invariante que si le flux considéré n'est lié qu'à des forces de même ordre tensoriel. Cela entraîne qu'un certain nombre de coefficients L facilement identifiables sont nuls (règle de Curie).

Autrement dit : un flux scalaire ne peut être engendré que par des causes scalaires, un flux vectoriel que par des causes vectorielles, etc. Les coefficients L peuvent être classés en quatre catégories, L^{xx} , L^{xy} , L^{yx} , L^{yy} , les indices supérieurs de gauche indiquent la nature du flux selon qu'il est rattaché principalement à une force du type X ou Y , les indices de droite indiquent la nature de la force à laquelle est lié le flux considéré par ce coefficient.

Il existe, bien entendu, plusieurs choix possibles de flux et forces; pour un choix adéquat de flux et de forces, Onsager a montré que l'on pouvait lier les coefficients par les relations :

$$L_{\alpha\beta}^{xx} = L_{\beta\alpha}^{xx} \quad L_{\alpha\beta}^{xy} = - L_{\beta\alpha}^{yx} \quad L_{\alpha\beta}^{yy} = L_{\beta\alpha}^{yy} \quad (16)$$

Ces relations de réciprocité ont une grande importance car elles diminuent le nombre de coefficients inconnus.

Application de la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour déterminer les équations générales régissant les phénomènes croisés de diffusion-réaction chimique-transfert thermique dans un système fluide en mouvement

1. Il est évident que les principes précédents suffisent à résoudre le problème posé, et que la seule difficulté réside dans le calcul de la production interne d'entropie.

Nous considérerons maintenant le système le plus général de C constituant dans un référentiel ($Ox_\alpha x_\beta x_\gamma$). Les notations utilisées précédemment se généralisent facilement. Dans le mélange chaque constituant est caractérisé par son potentiel chimique massique qui, pour les gaz ou les liquides, a en général la forme :

$$g_k = g_k^* (T, p) + \frac{RT}{M_k} \text{Log } N_k f_k \quad (17)$$

g_k^* potentiel chimique massique du constituant; seul, c'est alors son potentiel thermodynamique;

R constante des gaz parfaits;

f_k coefficient d'activité (égal à 1 pour un mélange idéal).

S'il y a des réactions chimiques, par exemple r réactions d'indice j du type :

$$\nu_{1j} C_1 + \nu_{2j} C_2 + \dots + \nu_{lj} C_l + \nu'_{oj} C_o = 0$$

C_1, C_2, C_3 désignant les moles des constituants. les masses de chacun des constituants produits dans la réaction sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques massiques $\nu_{kj} = M_k \nu'_{kj}$:

$$\frac{1}{\nu_{1j}} \frac{d_j \rho_1}{dt} = \frac{1}{\nu_{oj}} \frac{d_j \rho_o}{dt} = \dots = \zeta_j$$

ζ_j est la vitesse de la réaction.

La masse totale du constituant k formé dans les r réactions est alors :

$$\frac{d\rho_k}{dt} = \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \zeta_j \quad (18)$$

Pour un système continu la conservation de la masse de chaque constituant s'écrit alors :

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div } \rho_k \vec{V}_k - \sum_{j=1}^r \nu_{kj} \zeta_j = 0 \quad (19)$$

Enfin chaque réaction chimique est caractérisée par son affinité :

$$A_j = - \sum_k g_k \nu_{kj} \quad (20)$$

2. D'un point de vue mécanique, le milieu qui n'est pas très éloigné de l'équilibre peut être décrit comme un milieu continu classique, où les contraintes sont représentées par un tenseur $\bar{\sigma}$ symétrique et tel que la puissance des forces extérieures de surface à un domaine \mathcal{D} limité par une surface Ω soit encore donnée par :

$$\mathcal{Q} = \int_{\Omega} \bar{\sigma} \vec{V} d\Omega = \int_{\mathcal{D}} \text{div} (\bar{\sigma} \vec{V}) \text{div} \quad (21)$$

Cette hypothèse ne peut être justifiée qu'en mécanique statistique, le choix de \vec{V} pouvant paraître arbitraire.

Si chaque constituant est soumis à un champ de force F_k dérivant d'un potentiel ψ_k , les équations du mouvement barycentrique s'écrivent :

$$\rho \frac{D\mathbf{V}^a}{Dt} = \sum_{\beta} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} \sigma_{a\beta} + \sum_k F_{ka} \quad (22)$$

Il est alors facile, à partir de (22) et des définitions, d'effectuer les bilans d'énergie cinétique barycentrique, d'énergie cinétique de diffusion $1/2 \rho_k \Delta V_k^2$ d'énergie potentielle, et à l'aide de ceux-ci de calculer le bilan d'énergie interne en écrivant que l'énergie totale est conservée.

On peut trouver ces calculs dans [4]. On obtient ainsi l'expression du 1^{er} principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \text{div} (\rho u \vec{V} + \vec{W}) &= \bar{\sigma} \text{grad} \cdot \mathbf{V} \\ &+ \sum_k \rho_k \Delta \vec{V}_k \vec{E}_k - \sigma [e_d] \end{aligned} \quad (23)$$

u étant l'énergie interne massique;

\vec{W} étant l'intensité de flux thermique de conduction.

Le terme $\sigma [e_d]$ représente la production d'énergie cinétique de diffusion; ce terme est ici incalculable; néanmoins il est sûrement négligeable.

3. Connaissant le bilan d'énergie interne, nous pouvons alors, dans le cadre du postulat de l'équilibre local, calculer le bilan entropique (12). Dans ce bilan, on peut mettre en évidence la variation d'entropie due aux apports extérieurs, représentés par le flux :

$$\frac{\vec{W}}{T} + \sum_k s_k \rho_k \Delta \vec{V}_k - \sum_k \frac{h_k}{T} \rho_k \Delta \vec{V}_k$$

h_k enthalpie massique partielle du constituant k ;

$$h_k = \left(\frac{\partial h}{\partial N_k} \right)_{N_i, T, p}$$

h enthalpie massique du mélange;

s_k entropie massique partielle.

Ceci permet de distinguer la production interne d'entropie $\sigma [s]$, dans le bilan :

$$\begin{aligned} \rho \frac{Ds}{Dt} + \text{div} \left(\frac{\vec{W}}{T} + \sum_k s_k \rho_k \Delta \vec{V}_k - \sum_k \frac{h_k}{T} \rho_k \Delta \vec{V}_k \right) \\ = \sigma [s] \end{aligned} \quad (24)$$

La production d'entropie $\sigma [s]$ peut être mise sous la forme (14), en introduisant les flux et les forces généralisées du tableau suivant :

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \vec{W} & \vec{X}_1 &= -\frac{1}{T} \text{grad } T \\ \vec{\Phi}_{2,k} &= \rho_k \Delta \vec{V}_k & \vec{X}_{2,k} &= -\left(T \text{grad } \frac{g_k}{T} - \vec{F}_k \right) \\ \bar{\Phi}_3 &= \bar{\sigma} & \vec{Y}_3 &= (\text{grad } \vec{V})^s \\ \Phi_4 &= P - p & \vec{Y}_4 &= -\text{div } \vec{V} \\ \Phi_{5,j} &= \zeta_j & \vec{X}_{5,j} &= A_j \end{aligned} \quad (25)$$

Pour appliquer la règle de Curie, on a décomposé le tenseur des contraintes et celui des vitesses de déformation, en introduisant les tenseurs symétriques à trace nulle $\bar{\sigma}$, de composantes :

$$\bar{\sigma}_{ij} = \sigma_{ij} + P \delta_{ij}, \quad \text{et } (\text{grad } \vec{V})^s$$

de composantes :

$$(\text{grad } \vec{V})_{ij}^s = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\delta_{ij}}{3} \text{div } \vec{V}$$

Aussi l'application des principes de la partie précédente conduit immédiatement aux lois fondamentales cherchées :

$$\begin{aligned} \vec{W} &= -\frac{L_{11}}{T} \text{grad } T \\ &- \sum_k L_{1,(2,k)} \left(T \text{grad } \frac{g_k}{T} - \vec{F}_k \right) \end{aligned} \quad (26-1)$$

$$\begin{aligned} \rho_k \Delta \vec{V}_k &= -L_{(2,k),1} \text{grad } T \\ &- \sum_{k'} L_{(2,k)(2,k')} \left(T \text{grad } \frac{g_{k'}}{T} - \vec{F}_{k'} \right) \end{aligned} \quad (26-2)$$

$$\bar{\sigma} = K (\text{grad } \mathbf{V})^s \quad (26-3)$$

$$P - p = -l_{14} \text{div } \vec{V} + \sum_j L_{1(2,j)} A_j \quad (26-4)$$

$$\zeta_j = -l_{(2,j)1} \text{div } \vec{V} + \sum_{j'} l_{(2,j)(2,j')} A_{j'} \quad (26-5)$$

Conformément aux relations d'Onsager, les coefficients de la matrice L sont symétriques, les coef-

ficients de la matrice l en dehors de la diagonale sont antisymétriques.

Ces relations nous montrent que l'interdépendance des phénomènes se fait à des degrés divers. Les phénomènes de diffusion et de conduction de la chaleur sont étroitement liés quant à leur mécanisme ainsi que l'écart à la pression hydrostatique et les vitesses de réactions chimiques, alors que les phénomènes de viscosité se traduisent par une relation indépendante.

Toutes ces classes de phénomènes sont liées entre elles par la variation, en fonction des variables d'état des différents coefficients L_{mn} , bien que cette supposition nous introduit en fait dans le domaine suivant, le non linéaire.

Au niveau de l'ensemble du système :

- les équations du mouvement sont modifiées par les réactions chimiques, par l'écart à la pression hydrostatique; cet effet s'ajoute à l'influence de la viscosité de volume (né de $\text{div } \vec{V}$);
- l'équation de continuité du mélange n'est pas modifiée;
- l'équation de l'énergie est modifiée par des termes de diffusion qui proviennent de (26-1). Ces termes représentés par :

$$\frac{\Sigma}{k} L_{1,(2,k)} \left(T \text{ grad } \frac{g_k}{T} - \vec{F}_k \right)$$

sont habituellement dénommés effet Dufour;

- les équations de diffusion comprennent le terme de diffusion thermique $L_{(2,k)1} \text{ grad } T$, mais en plus la diffusion de chaque constituant ne dépend pas que de son propre gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire ne dépend pas que de sa propre concentration; cet effet est notable à partir de trois constituants;
- l'équation d'état est une donnée thermodynamique;
- les vitesses des réactions chimiques dépendent de la divergence du champ de vitesse.

L'importance pratique des termes d'interaction dépend tout d'abord de la grandeur des coefficients L . Dans la plus grande partie des cas on manque de toute donnée expérimentale, et il y a dans ce domaine la nécessité de procéder à un grand nombre d'expériences systématiques — sur ce sujet les travaux publiés par exemple dans les dernières années sont en nombre très restreint; d'autre part, comme le montre l'expérience de la diffusion thermique, ces effets peuvent être intéressants à condition de créer des conditions aux limites favorables. Dans la majorité des cas on ignore complètement l'erreur introduite en négligeant les termes d'interaction.

Etude de cas particuliers

Il est facile de s'assurer que l'on retrouve toutes les lois simples connues, en particulier, les équations de Navier-Stokes (avec viscosité de volume) pour un fluide ordinaire (newtonien), en reportant (26-3) et (26-4) dans l'équation (8).

1. Cas de la diffusion isotherme binaire.

On suppose que les conditions aux limites rendent l'effet de diffusion thermique négligeable. Nous allons montrer que les équations que la thermodynamique a permis d'obtenir sont beaucoup plus générales que l'équation (11).

Cela tient au fait que l'équation de diffusion dépend essentiellement du potentiel chimique et de l'équation d'état.

A l'aide des relations d'Onsager et de la relation $\sum_k \rho_k \Delta V_k = 0$ les flux de diffusion prennent la forme :

$$\rho_1 \Delta \vec{V}_1 = -a_{12} \left(\text{grad } \frac{g_1 - g_2}{T} - \frac{\vec{F}_1 - \vec{F}_2}{T} \right) \quad (27)$$

$$\rho_2 \Delta \vec{V}_2 = a_{12} \left(\text{grad } \frac{g_1 - g_2}{T} - \frac{\vec{F}_1 - \vec{F}_2}{T} \right)$$

On suppose que $\vec{F}_1 = \vec{F}_2 = \vec{F}$; dans ce cas l'effet du champ de forces extérieur ne se traduit que par l'intermédiaire de l'influence du gradient de pression sur le gradient de potentiel chimique.

L'équation générale de diffusion est obtenue en introduisant (27) dans l'équation de continuité (19). Nous considérons trois cas :

a) Mélange parfait de gaz parfaits pour lequel :

$$g_k = g_k^+(T) + \frac{RT}{M} \text{Log } \frac{p}{p_+} + \frac{RT}{M_k} \text{Log } N_k$$

$$p = nRT$$

b) Mélange idéal de liquides :

$$g_k = g_k^+(T) + p \bar{\omega}_k \left(1 - \frac{1}{2} \chi_{kq} \right)$$

$$\rho_1 \bar{\omega}_1 + \rho_2 \bar{\omega}_2 = 1$$

$\bar{\omega}_k$ volume massique

$$\chi_{kq} = \frac{1}{\bar{\omega}_k} \left(\frac{\partial \bar{\omega}_k}{\partial p} \right)_T$$

Ces équations supposent χ_k constant; on négligera le terme $1/2 \chi_{kq}$.

c) Mélange non idéal de liquides : solution simple par exemple :

$$g_k = g_k^+(T) + p \bar{\omega}_k + \frac{RT}{M_k} \text{Log } f_k N_k$$

$$f_1 = A_0 N_2^2 \quad f_2 = A_0 N_1^2 \quad A_0 = A_0(T, p)$$

$$\rho_1 \bar{\omega}_1 + \rho_2 \bar{\omega}_2 + \left(\frac{\rho_1 N_2^2}{M_1} + \frac{\rho_2 N_1^2}{M_2} \right) RT \frac{\partial A_0}{\partial p} = 1$$

Si l'on ne tient pas compte des effets de pression on obtient :

$$a) \quad \rho \frac{DN_1^+}{Dt} = \text{div} (\rho D \text{ grad } N_1^+);$$

$$b) \quad \rho \frac{DN_1^+}{Dt} = \text{div} (\rho D \text{ grad } N_1^+);$$

$$c) \quad \rho \frac{DN_1^+}{Dt} = \text{div} (\rho D (1 - 2 A_0 N_1 N_2) \vec{\text{grad}} N_1^+);$$

avec :

$$D = \frac{a_{12} R \rho M}{\rho_1 \rho_2 M_1 M_2} \quad (29)$$

L'effet du gradient de pression que nous n'avons pas écrit est différent dans les trois cas; dans le cas des gaz il est proportionnel à $(M_1 - M_2)$, dans le cas des mélanges idéaux de liquides il est proportionnel à $(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2)$.

Dans le cas des solutions simples, le terme de gradient de pression ne tend pas vers celui de la solution idéale si N_1 ou $N_2 \rightarrow 0$.

On remarque d'autre part que A_0 varie surtout en fonction de la température; il en résulte des changements non négligeables pour la diffusion thermique dans le cas des solutions liquides non idéales.

Sur cet exemple nous noterons quelques avantages de la méthode employée. Il est très important de rattacher la diffusion aux potentiels chimiques qui sont des caractéristiques mesurables expérimentalement. On est alors sûr des équations employées. L'équation d'état du mélange se déduit aussi des fonctions thermodynamiques. Ceci peut être intéressant pour les liquides.

2. Diffusion ternaire.

Nous avons souligné précédemment que la diffusion d'un constituant ne dépendait plus de son seul gradient de concentration. Aussi il serait intéressant de voir dans quel cas la diffusion à trois constituants peut être traitée comme la diffusion d'un constituant dans le mélange des deux autres à la façon d'une diffusion binaire.

En toute rigueur on doit écrire :

$$\rho_k \Delta \vec{V}_k = \sum_j a_{kj} \left(\text{grad } \frac{g_j}{T} - \frac{\vec{F}_j}{T} \right), \quad k \text{ de } 1 \text{ à } 3 \quad (30)$$

Les relations d'Onsager et $\sum_k \rho_k \Delta \vec{V}_k = 0$ entraînent :

$$\begin{aligned} a_{12} &= a_{21} & a_{13} &= a_{31} & a_{23} &= a_{32} \\ a_{11} &= -(a_{12} + a_{13}) & a_{22} &= -(a_{12} + a_{23}) \\ a_{33} &= -(a_{13} + a_{23}) \end{aligned}$$

Il ne reste que trois coefficients indépendants. Si l'on suppose tous les \vec{F}_k égaux, si l'on néglige l'influence du gradient de pression, en tenant compte de :

$$N_1 + N_2 + N_3 = 1$$

on obtient ainsi pour des mélanges idéaux :

$$\begin{aligned} \rho_1 \Delta \vec{V}_1 &= R \left[\frac{a_{12} + a_{13}}{N_1 M_1} + \frac{a_{13}}{N_3 M_3} \right] \\ &\quad \text{grad } N_1 + R \left[\frac{a_{12}}{N_2 M_2} - \frac{a_{13}}{N_3 M_3} \right] \text{grad } N_2 \quad (31) \end{aligned}$$

On ne peut être ramené au cas du mélange binaire que si :

$$\frac{a_{12}}{\rho_2} = \frac{a_{13}}{\rho_3}$$

Rien ici ne permet de démontrer cette relation; au contraire, les expérimentateurs ont constaté depuis longtemps (Arrhénius 1892), que la diffusion d'un constituant pouvait être profondément modifiée par la présence d'un troisième constituant.

Lorsque la concentration du constituant (1) est très faible, les équations de diffusion des constituants (2) et (3) doivent tendre vers celles d'un mélange binaire :

$$a_{12} \rightarrow 0 \quad a_{13} \rightarrow 0$$

Cette conclusion ne permet pas de simplifier (31) si N_1 est petit, tous les termes restant de même ordre.

La théorie cinétique des gaz à faible pression nous amène-t-elle à la même conclusion? D'après Hirschfelder [11], les équations locales de diffusion s'écrivent sous la forme :

$$\begin{aligned} \rho_1 \Delta \vec{V}_1 &= D_{11} M_1^2 \frac{\dot{n}_2}{\rho} \text{grad } N_1 \\ &\quad + D_{12} M_1 M_2 \frac{\dot{n}_2}{\rho} \text{grad } N + D_{13} M_1 M_3 \frac{\dot{n}_2}{\rho} \text{grad } N_3 \end{aligned} \quad (32)$$

et ainsi de suite pour (2) et (3).

Notons qu'avec cette définition des coefficients de diffusion, dans le cas où il y a deux constituants seulement, le coefficient de diffusion courant s'écrirait :

$$D = \frac{M_1}{M_2} D_{11} - D_{12}$$

$$D_{11} = \frac{a_{12} R \rho}{N_1 M_1^3 \bar{n}^2}$$

$$D_{12} = \frac{a_{12} R \rho}{N_2 M_1 M_2^2 \bar{n}^2}$$

on retrouve bien :

$$D = \frac{a_{12} R \rho M}{\rho_1 \rho_2 M_1 M_2}$$

Pour distinguer ces coefficients du cas ternaire nous les appellerons par la suite \mathcal{D}_{ij} .

Pour réduire le nombre des coefficients D_{ij} introduits, Hirschfelder introduit les relations :

$$\begin{aligned} \sum_i (M_i M_k D_{ik} - M_i M_k D_{ki}) &= 0 \\ (h \neq k; \quad h, k \text{ de } 1 \text{ à } 3) \end{aligned} \quad (33)$$

Enfin pour des raisons de continuité avec les mélanges binaires il postule que :

$$D_{ii} = 0 \quad (i \text{ de } 1 \text{ à } 3) \quad (34)$$

A l'aide de ces hypothèses, on réduit le nombre de coefficients inconnus à 3 comme précédemment.

On peut alors calculer, à l'aide des intégrales de collision, les coefficients de diffusion, selon plusieurs approximations.

La première approximation, qui semble théoriquement suffisante, permet de calculer, toujours à l'aide des relations (33) et (34) les coefficients F_{ij} , à l'aide des coefficients \mathcal{D}_{ij} .

On obtient ainsi une suite de relations du type :

$$D_{12} = \mathcal{D}_{12} \left[1 + \frac{\dot{n}_3 (M_3/M_2) \mathcal{D}_{13} - \mathcal{D}_{12}}{\dot{n}_1 \mathcal{D}_{23} + \dot{n}_2 \mathcal{D}_{31} + \dot{n}_3 \mathcal{D}_{12}} \right] \quad (35)$$

Ce sont ces expressions que les expérimentateurs ont essayé de vérifier. Malheureusement comme le note Van de Ree [12], ces expressions ne sont pas correctes parce que la relation (33) n'est pas cohérente avec les relations de réciprocity d'Onsager. La démonstration de cohérence que donne Hirschfelder n'est pas convaincante parce qu'il ne prend pas les coefficients phénoménologiques corrects (c'est-à-dire les a_{ij} , mais des coefficients a_{ij}/M_i . Or les relations d'Onsager ne sont valables que pour des flux et des forces dont il donne précisément la définition. Les relations de réciprocity ne sauraient être mises

en doute : elles ne reposent que sur l'invariance de toutes les équations mécaniques du mouvement des particules vis-à-vis de la transformation de t en $-t$.

La théorie cinétique ne nous amène donc pas à des résultats plus complets.

Les expériences faites d'autre part dans le domaine de la diffusion ternaire ne permettent pas de conclure aisément. Elles cherchent en général à vérifier la relation (35) ou certaines de ses formes simplifiées.

Watts [14] montre, par exemple, que la formule de diffusion d'un constituant (1) dans un mélange stagnant de deux composants serait décrite à l'aide d'un coefficient de diffusion « pseudo-binaire » tiré de (35) si N_1 est faible, par la relation :

$$\frac{1 - N_1}{D_{1m}} = \frac{N_2}{D_{12}} + \frac{N_3}{D_{13}}$$

avec une précision de 11 à 30 % sur les flux totaux. Dans ses expériences les variations de concentration peuvent être importantes (mélanges X_e, K_r, H_e); les plus grands écarts sont obtenus pour K_r diffusant dans (H_e, K_r).

Getzinger [13] de son côté étudie l'évaporation dans l'air d'un mélange binaire organique; les écarts sont de 3 à 7 %; cependant le flux de Stefan n'a pas été pris en compte, c'est le cas de beaucoup d'expériences et les erreurs introduites peuvent être importantes.

Dans ces expériences prises parmi beaucoup d'autres il semble que les erreurs expérimentales aient pu être importantes. Il faudrait reprendre les équations telles que nous les avons écrites, les résoudre dans une expérience bien déterminée en tenant compte du mouvement barycentrique et procéder aux mesures.

Aussi on peut dire que les formules de diffusion d'un constituant dans un mélange ternaire ne peuvent pas *a priori*, se ramener à celle d'un mélange binaire. Dans le cas de l'air ceci ne donne pas de trop mauvais résultats; c'est sans doute la grande similitude des molécules d'azote et d'oxygène qui permet de considérer le mélange comme peu éloigné d'une seule catégorie de constituants.

Conclusion

Nous avons montré l'importance de la définition correcte du coefficient de diffusion.

En développant l'exemple simple de la diffusion ternaire nous avons montré qu'à partir d'une certaine complexité, la théorie cinétique n'est plus le terrain aussi sûr que l'on peut penser et les ingénieurs auraient tort de prendre tels quels les résultats des anthologies de théorie cinétique sans les critiquer.

Dans un plus vaste domaine qui s'étend aux gaz denses et aux liquides, la thermodynamique des phénomènes irréversibles, sans prétendre au calcul des coefficients phénoménologiques, nous permet de déterminer la plus sûre de relations entre phénomènes croisés et la réduction correcte du nombre de coefficients inconnus.

Nous pensons que cette théorie est actuellement très en avance sur l'expérience et qu'elle ouvre un grand champ de recherches nécessaires; en particulier il serait important de connaître les valeurs des coefficients introduits pour mesurer la portée des interactions dans les applications pratiques.

D'autre part, il faut noter que l'on sort rapidement du domaine linéaire dans les réactions chimiques. Aussi une thermodynamique non linéaire est-elle déjà en élaboration, cf. [9], [10].

Bibliographie

- [1] CHAPMAN (S.), and COWLING (T.G.). — Mathematical theory of uniform gases. Cambridge at *The Univ. Press* (1960).
- [2] FRANKEL (J.). — Kinetic theory of liquids. *Dover Publication*.
- [3] GERMAIN (P.). — Mécanique des milieux continus. *Masson* (1962).
- [4] DE GROOT (S.R.) and MAZUR (J.P.). — Non-Equilibrium thermodynamics. *North Holland Publishing Company*, Amsterdam (1962).
- [5] PRIGOGINE. — Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles. Thèse, Desoer (1947).
- [6] GUGGENHEIM. — Thermodynamique. *Dunod* (1965).
- [7] PEUBE (J.L.). — Cours de diffusion. Faculté des Sciences de Paris, non publié.
- [8] FITTS (D.). — Non-Equilibrium thermodynamics. *McGraw Hill Book Company* (1962).
- [9] PRIGOGINE. — Introduction de la thermodynamique des phénomènes irréversibles. *Dunod*.
- [10] HOLMES-MORTIMER. — *Industr. Eng. Chem. Fund* (U.S.A.), 6, n° 3, 196.
- [11] HIRSCHFELDER-CURTISS-BIRD. — Molecular Theory of gases and liquids (1954).
- [12] VAN DE REE. — *Physica*, n° 1 (1967), 35.
- [13] GETZINGER and WILKE. — *A.I.C.H.E.J.* (U.S.A.), n° 3 (1967), 13.
- [14] WATTS (H.). — *Canad. J. Chem.*, 45, n° 16 (1967), 1825.
- [15] ARNOLD (H.R.) and TOOR (H.L.). — *A.I.C.H.E.J.* (U.S.A.), n° 5 (1967), 13.

Discussion

Président : M. M. BANAL

Avant de donner la parole à M. MEYER, M. le Président résume en quelques mots le programme et les objectifs de la présente session.

Pendant deux jours, sur le thème central de la diffusion turbulente, seront présentés — sous une forme didactique bien adaptée au recyclage des ingénieurs — une série d'exposés allant progressivement des aspects théoriques aux principales applications de ce chapitre important de la mécanique des fluides. L'étude de la diffusion turbulente connaît depuis quelques années un regain d'intérêt en raison notamment de ses implications dans de nombreux problèmes d'actualité : transferts thermiques, pollution atmosphérique, changements de phase, dynamique des réactions chimiques, etc. Il est apparu qu'au cours des prochaines années la Société Hydrotechnique de France pouvait apporter une précieuse contribution dans la mise en valeur de ce riche domaine.

Au cours de la première séance de cette session, nous entendrons trois exposés sur les bases théoriques de la dif-

fusion; ils nous montreront qu'une série de problèmes — souvent traités isolément et par des voies spécifiques par les ingénieurs spécialisés dans telle ou telle technique — peuvent être étudiés à partir des équations de la diffusion (moléculaire ou turbulente).

Il s'agit là de véritables cours magistraux qui exigeront des auditeurs un certain effort et quelques moments de réflexion; M. le Président remercie les trois conférenciers de la matinée, et tout spécialement M. le professeur FORTIER de vouloir bien nous faire profiter de leur expérience sur un sujet difficile; il se félicite de la présence dans l'assistance de nombreux universitaires et ingénieurs qu'il espère revoir fréquemment aux réunions de la Société Hydrotechnique de France, favorisant ainsi la liaison entre l'Université et l'Industrie.

M. le Président conclut en soulignant l'importance que la Société Hydrotechnique de France attache à la forme et à la structure qui ont été données à la présente session, en vue d'en faire un véritable cycle de formation des ingénieurs dans le domaine de la diffusion. Il souhaite que cette expérience soit fructueuse car notre société a l'intention de la renouveler dans d'autres domaines.

**

M. MEYER présente sa communication.

M. le Président remercie M. MEYER de son exposé en tous points remarquable, et ouvre la discussion.

M. HUG demande comment est définie la pression et aussi les termes de la forme σ_i .

M. MEYER répond que la contrainte résultant de l'action d'un milieu (1) sur un milieu (2) peut être de la forme $\vec{\sigma} = \vec{\sigma} n$. C'est l'hypothèse courante de la mécanique des milieux continus, qui suppose que l'action locale de (1) sur (2) se réduit à une force et exclut tout couple (cf. réf. 3).

M. CASEAU remarque que dans tous les cas où la théorie cinétique des gaz permet de mener les calculs à leur terme (théorie binaire), les relations de symétrie d'Onsager sont automatiquement vérifiées. Par contre, dès que l'on doit introduire des hypothèses simplificatrices — ainsi que l'a fait Hirschfelder — le seul guide sûr est la thermodynamique irréversible.

M. MEYER confirme qu'il en est bien ainsi. Le travail d'Hirschfelder utilise un certain nombre de développements en série et cherche à en calculer les termes du premier ordre; c'est cette approximation qui introduit des erreurs. Dans le cas de mélanges binaires à faible pression, les calculs sui-

vant la théorie cinétique des gaz peuvent être menés jusqu'au bout et tous les termes sont correctement évalués.

Que se passe-t-il, demande M. THIRRIOT, si le postulat de base admettant l'existence d'une succession d'équilibres thermodynamiques n'est pas vérifié ?

Pour que ce postulat soit vérifié, répond M. MEYER, il faut que les gradients de toutes les variables — des concentrations, en particulier — soient faibles. Mais, l'important est de voir les conséquences de cette théorie. Dans les phénomènes connus, souvent ce postulat est heureusement vérifié. La seule chose gênante, c'est que le cadre des relations linéaires est plus étroit que celui afférent à ce postulat. Le postulat d'équilibre local peut être vérifié et néanmoins, il se peut que certains termes linéaires soient nuls et disparaissent. On sort rapidement du domaine linéaire, dans les réactions chimiques par exemple, ou dans certains autres phénomènes. Le plus gênant, c'est qu'on ne peut pas affirmer que les relations sont linéaires lorsque le postulat est vérifié; c'est là l'objection la plus grave.

Cependant, ici ce qui importe, c'est de justifier les équations à l'intérieur de ce postulat; et, tout ce qu'on peut dire, c'est que pour la diffusion, le postulat est largement vérifié. Une publication récente explique que certains termes de second ordre sont probablement nuls dans le cas de la diffusion, et que c'est ce qui explique l'excellente concordance entre la théorie et l'expérience dans le cas des mélanges binaires, et ceci même dans des cas très compliqués où interviennent d'autres phénomènes.

En fait, ce qui est important, c'est le rapport entre le domaine de validité du postulat d'équilibre local et le domaine de validité des relations linéaires, lequel est plus petit que le cadre de ce postulat.

Est-on sûr que ces deux domaines se recouvrent, demande M. THIRRIOT ?

M. MEYER répond :

« C'est probablement le cas pour la majorité des phénomènes sauf pour les réactions chimiques. Un très grand nombre de réactions chimiques sont rapidement hors du domaine linéaire ».

Pour tenter de faire la liaison avec des considérations plus proches de l'Hydraulique classique, M. CARLIER souhaiterait que M. MEYER puisse préciser de quelle manière intervient, dans le cadre de son exposé, la turbulence prise habituellement en compte en Mécanique des liquides, en particulier le coefficient de turbulence.

M. CARLIER trouvera la réponse complète et générale à ce problème dans l'exposé suivant de M. FORTIER. Disons seulement que la diffusion moléculaire est, en général, secondaire dans l'écoulement turbulent et n'apparaît que comme terme correctif, sauf près des parois où son influence est dominante.

Abstract

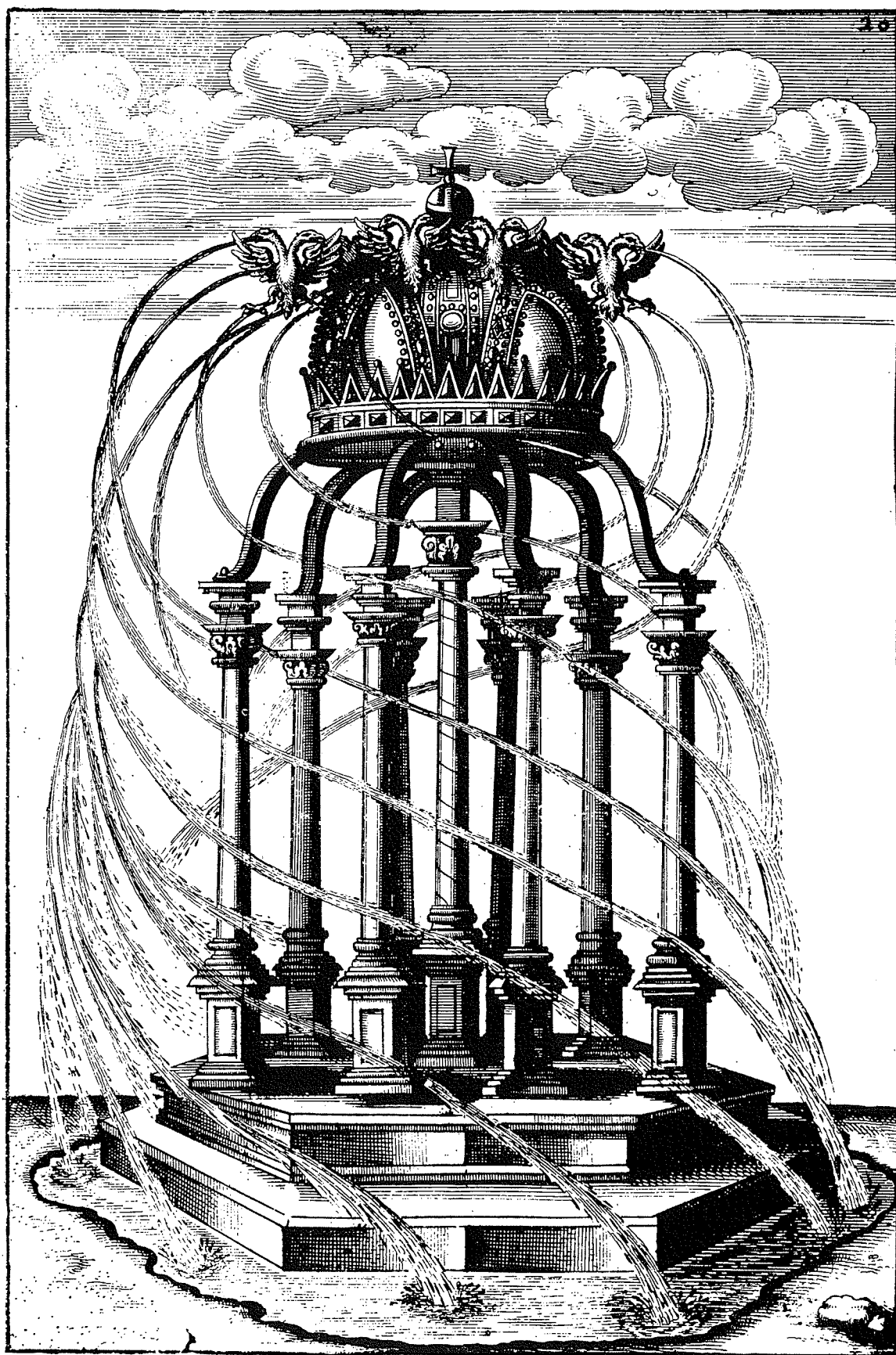
Molecular diffusion

by G. Meyer *

This paper briefly reviews present ideas on the subject of local diffusion equations for a multi-component flowing fluid. The first part deals with binary isothermal diffusion, in which the importance of strict definition of the diffusion coefficient for the chosen reference systems, concentration units and flux is emphasised and the exact origin of the Stefan correction is shown.

The most general problem is discussed in the second and third parts, stressing the mutual effects of diffusion, heat transfer, chemical reactions and fluid stresses, and these problems are considered from the irreversible phenomena thermodynamics angle, a point of view whose chief protagonists in this field are Prigogine, Meixner and de Groot, whose references are listed at the end of the paper.

* Maître Assistant, Faculté des Sciences de Paris.



Gravure extraite de *Architectura curiosa nova* par G. A. BÖCKLERN
(Nuremberg (1664))