



HAL
open science

Sur la première loi de Fick et les équations d'équilibre quasi-statique gouvernant la diffusion moléculaire (On Fick's first law and the equations of quasi-static motion governing the molecular diffusion).....

VERSION 1

Thierry Désoyer

► **To cite this version:**

Thierry Désoyer. Sur la première loi de Fick et les équations d'équilibre quasi-statique gouvernant la diffusion moléculaire (On Fick's first law and the equations of quasi-static motion governing the molecular diffusion)..... VERSION 1. 2008. hal-00327793v1

HAL Id: hal-00327793

<https://hal.science/hal-00327793v1>

Preprint submitted on 9 Oct 2008 (v1), last revised 12 May 2009 (v2)

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.

Une version légèrement modifiée de cet article, traduite en anglais, a été soumise à publication (Elsevier) en octobre 2008

Sur la première loi de Fick et les équations d'équilibre quasi-statique gouvernant la diffusion moléculaire.

Thierry DÉSOYER (thierry.desoyer@ec-marseille.fr), EC-Marseille & LMA (UPR 7051-CNRS), Technopôle de Château-Gombert, 38 rue Joliot Curie, 13451 Marseille Cedex 20, France.

Résumé

Le problème de la diffusion moléculaire dans un mélange fluide bi-espèce est ici abordé des deux points de vue complémentaires de la Mécanique des milieux continus – d'une manière quelque peu différente de celle retenue par Truesdell dans [1] – et de la Thermodynamique. Il est ainsi montré que la force liée à la 'traînée diffusive', *i.e.* au frottement visqueux inter-constituant, est nécessairement liée à la vitesse de diffusion relative d'un constituant par rapport à l'autre. La première loi de Fick est également retrouvée, qui apparaît cependant n'être qu'une forme particulière d'équations d'équilibre (quasi-statique) diffusif plus générales.

Mots-clés : Mécanique des milieux continus ; mouvement diffusif ; principe fondamental de la dynamique ; compatibilité thermodynamique ; première loi de Fick.

Abstract

The problem of the molecular diffusion in a biphasic fluid mixture is studied here from the two complementary points of view of Continuum Mechanics – in a somewhat different manner from Truesdell in [1] – and that of Thermodynamics. It is established that the force involved in the 'diffusive drag', *i.e.* in the inter-constituent viscous friction, is necessarily linked to the relative diffusion velocity of one constituent with respect to the other. We also end up with Fick's first law, which appears, however, to be simply a particular form of more general equations governing diffusive motions.

Key words : Continuum Mechanics ; diffusive motion ; fundamental principle of dynamics ; thermodynamic compatibility ; Fick's first law.

1 Introduction

Il est largement admis que la première loi de Fick – ainsi que la seconde, d'ailleurs, qui n'est cependant rien d'autre que la combinaison de la première avec l'équation de conservation de la masse de l'espèce considérée – décrit correctement le phénomène de diffusion moléculaire, au moins dans certaines circonstances (écoulements non turbulents de mélanges fluides composés de deux espèces électriquement et chimiquement neutres, *p. ex.*). Cette loi, cependant, ne repose initialement sur ¹ « ... aucune base [physique] *sinon une analogie avérée avec l'écoulement [sic] de la chaleur...* », ainsi que le mentionne Truesdell dans [1]. Pour combler cette lacune, Truesdell, toujours dans [1], a proposé une théorie mécanique de la diffusion à la fois rigoureuse et pertinente. Celle-ci est essentiellement basée sur l'idée que « ... *les traînées diffusives sont à l'origine des forces générant les mouvements [diffusifs]...* ». Plus précisément, l'approche de

¹Les traductions de l'article de Truesdell ici proposées sont de moi.

Truesdell est basée sur la notion de 'momentum supply' ², laquelle résulte, dans chacune des espèces du mélange, « ... d'un surcroît de forces agissant sur l'espèce par rapport aux forces extérieures [la gravité, p. ex.] appliquées à l'espèce et aux forces générées par son contact avec son environnement [les contraintes]. » Donnant une expression particulière à ce 'surcroît de force', Truesdell démontre ensuite un certain nombre de résultats importants. Sans les remettre en cause en quoi que ce soit, on peut toutefois souligner que cette expression du 'surcroît de force' qui les sous-tend est postulée *a priori* (en cohérence avec l'idée première que les 'traînées diffusives' sont à l'origine des forces, bien évidemment). Il n'est alors pas illégitime de se demander si cette expression est la seule physiquement admissible ou si des alternatives peuvent lui être trouvées : c'est à cette question que, en premier lieu, le présent article entend donner quelques éléments de réponse. Il faut toutefois tout de suite souligner que les résultats que l'on donne ici ne sont valables que pour un fluide bi-espèce, alors que ceux établis par Truesdell dans [1] concernent des mélanges constitués d'un nombre quelconque d'espèces. Il est tout aussi important de signaler dès maintenant que, à la différence de Truesdell, on ne base pas cette étude sur les équations de mouvement ('absolu') de chacune des espèces mais sur les équations de leur mouvement diffusif, lequel n'est que relatif. La notion de 'surcroît de force' se trouve ainsi remplacée par celle ³ de force de frottement inter-espèce.

À partir de l'expression générale des deux principes de la Thermodynamique, on montrera ainsi dans cet article que, dans le cas où les mouvements moyen et diffusifs sont quasi-statiques, ces forces de frottement inter-espèces sont bien nécessairement visqueuses, au sens qu'elles dépendent nécessairement de la vitesse de diffusion relative, ce que Truesdell avait seulement postulé. On précisera également dans quelles conditions, portant sur les champs tant mécaniques que thermiques, la première loi de Fick – laquelle apparaîtra comme une expression particulière d'équations d'équilibre (quasi-statique) diffusif beaucoup plus générale – est applicable.

Cet article est organisé comme suit : les notions mécaniques strictement nécessaires à l'étude sont présentées dans le le Paragraphe (2), où les importantes équations d'équilibre (quasi-statique) diffusif sont également établies. Le Paragraphe (3) est tout d'abord consacré aux premier et second principes de la Thermodynamique tels qu'ils s'expriment compte tenu des équations mécaniques établies dans Para. (2). Des conditions nécessaires et des conditions suffisantes à la vérification systématique de l'inégalité de Clausius-Duhem y sont également proposés. À partir d'une expression particulière du potentiel d'état énergie libre massique, la première loi de Fick est finalement réétablie dans le Paragraphe (4), et ses conditions de validité précisées.

2 Hypothèses générales et équations d'équilibre quasi-statique

Le système matériel fini (ou global) considéré dans cet article est un mélange fluide composé de deux espèces, chimiquement et électriquement neutres. Le domaine occupé par ce système à l'instant générique t est noté D ($D \subset \mathbb{R}^3$). Un quelconque sous-domaine infinitésimal de D sera indifféremment appelé 'particule' ou 'système local' par la suite.

La température est supposée être localement la même dans les deux espèces. Le jeu de variables d'état caractérisant l'état thermomécanique de la particule peut alors être restreint à :

$$T, \rho, \rho^1, \rho^2 \quad (1)$$

où T est la température absolue, ρ la masse volumique du mélange et ρ^1 (resp. ρ^2) la masse volumique de l'espèce 1 (resp. de l'espèce 2). Il est à noter que ces trois masses volumiques sont liées par :

$$\rho = \sum_{k=1}^2 \rho^k \quad (2)$$

La première hypothèse générale de cette étude est relative à la puissance des efforts intérieurs à l'œuvre dans le système local. Considérant que :

- i – (cf. également H2-1) l'étude du seul mouvement moyen, auquel une puissance des efforts intérieurs est associée, est évidemment insuffisante pour rendre compte de la principale caractéristique du phénomène de diffusion moléculaire, soit le mouvement diffusif de chacune des deux espèces,
- ii – (cf. également H2-2) en conséquence, ces deux mouvements diffusifs doivent être explicitement pris en compte avec, pour chacun, une puissance des efforts intérieurs associée *a priori* non nulle,

²Je n'ai pas trouvé de traduction satisfaisante de cette expression.

³Ces deux notions sont équivalentes. De mon point de vue, toutefois, celle de force de frottement inter-espèce est plus facile à interpréter physiquement.

iii – (cf. également H2-3) le mouvement diffusif relatif de l'espèce 2 par rapport à l'espèce 1 (ou *vice-versa*) est à l'origine de forces de frottement contribuant elles aussi à la puissance des efforts intérieurs, cette première hypothèse s'énonce :

H1 : La *puissance des efforts intérieurs* locale (par unité de volume) est la somme de :

- (H1-1) la puissance des efforts intérieurs associée au mouvement moyen du mélange : P_{int}^m ,
- (H1-2) la puissance des efforts intérieurs associée au mouvement diffusif de chacune des deux espèces :

$$P_{int}^d = \sum_{k=1}^2 P_{int}^{dk}$$

- (H1-3) la puissance des efforts intérieurs associée au mouvement diffusif relatif de l'espèce 2 par rapport à l'espèce 1 (ou *vice-versa*) : P_{int}^{dr}

Dans la seconde hypothèse générale de cette étude, chacun des trois termes apparaissant dans **H1** est classiquement défini comme le produit scalaire d'une variable de type force et d'une variable cinématique. Le principe d'*indifférence matérielle* (cf., p. ex., Truesdell and Noll, [2] ; on parlera ici d'objectivité plutôt que d'indifférence matérielle, même si ces deux auteurs ont finalement renoncé à utiliser ce terme) fait que : i – puisque la vitesse moyenne, \mathbf{v}^m , n'est pas objective, il est impossible de la faire intervenir dans l'expression de P_{int}^m . En revanche, la partie symétrique de son gradient eulérien, $\nabla^s(\mathbf{v}^m)$, est bien objective, que l'on associera classiquement à un tenseur des contraintes moyennes, $\boldsymbol{\sigma}^m$, de façon à ce que P_{int}^m soit objectivement définie ; ii – de la même façon, pour chacune des deux espèces, on écrira que P_{int}^{dk} est le produit scalaire d'un tenseur des contraintes de diffusion, $\boldsymbol{\sigma}^{dk}$, et de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses de diffusion \mathbf{v}^{dk} , $\nabla^s(\mathbf{v}^{dk})$. On supposera cependant, en toute première approximation, que ce tenseur des contraintes de diffusion est purement sphérique, *i.e.* qu'il se réduit à une pression de diffusion, $-p^{dk} \mathbf{Id}$; iii – quant à P_{int}^{dr} , on la définira comme le produit scalaire de la vitesse de diffusion relative, $\mathbf{v}^{dr} = \mathbf{v}^{d2} - \mathbf{v}^{d1}$, qui est bien objective, et d'un vecteur force (volumique) de frottement inter-espèces, \mathbf{f}^{dr} .

En résumé :

H2 : les variables locales *cinématiques* et *sthéniques* intervenant dans le problème sont :

- (H2-1) la vitesse moyenne du mélange (\mathbf{v}^m ; non objective), la partie symétrique de son gradient eulérien ($\mathbf{D}^m \triangleq \nabla^s(\mathbf{v}^m)$; objective) et un tenseur des contraintes moyennes ($\boldsymbol{\sigma}^m = -p^m \mathbf{Id} + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m)$, qui devra être objectif), tels que :

$$-P_{int}^m = \boldsymbol{\sigma}^m : \mathbf{D}^m = -p^m \mathbf{Id} : \mathbf{D}^m + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \text{dev}(\mathbf{D}^m)$$

- (H2-2) pour chacune des deux espèces, la vitesse de diffusion (\mathbf{v}^{dk} ; objective), la partie symétrique de son gradient eulérien ($\mathbf{D}^{dk} \triangleq \nabla^s(\mathbf{v}^{dk})$; objective) et un tenseur des contraintes de diffusion sphérique, *i.e.* une pression de diffusion ($\boldsymbol{\sigma}^{dk} = -p^{dk} \mathbf{Id}$, qui devra être objectif), tels que :

$$\mathbf{v}^{dk} = \mathbf{v}^k - \mathbf{v}^m \quad ; \quad -P_{int}^{dk} = \boldsymbol{\sigma}^{dk} : \mathbf{D}^{dk} = -p^{dk} \text{div}(\mathbf{v}^{dk})$$

où \mathbf{v}^k est la vitesse de l'espèce k (non objective). Il est à noter que $\mathbf{v}^{dk} = \mathbf{v}^k$ quand $\mathbf{v}^m = 0$ (mélange au repos). Il est également à noter que, à ce niveau de l'étude, aucune relation n'a à être imposée, ni entre \mathbf{v}^m et les vitesses des espèces, \mathbf{v}^k , ni entre les vitesses de diffusion, \mathbf{v}^{dk} .

- (H2-3) la vitesse de diffusion relative de l'espèce 2 par rapport à l'espèce 1 (\mathbf{v}^{dr} ; objective) et une force volumique de frottement inter-espèces (\mathbf{f}^{dr} , qui devra être objective), tels que :

$$\mathbf{v}^{dr} = \mathbf{v}^{d2} - \mathbf{v}^{d1} \quad ; \quad -P_{int}^{dr} = \mathbf{f}^{dr} \cdot \mathbf{v}^{dr} = \mathbf{f}^{dr} \cdot (\mathbf{v}^{d2} - \mathbf{v}^{d1}) \quad (\text{Rmq. : } \mathbf{v}^{d2} - \mathbf{v}^{d1} = \mathbf{v}^2 - \mathbf{v}^1)$$

On restreindra désormais l'étude aux seuls mouvements, tant moyens que diffusifs, quasi-statiques : $D\mathbf{v}^m/Dt \approx 0$, $D\mathbf{v}^{d1}/Dt \approx 0$, $D\mathbf{v}^{d2}/Dt \approx 0$. La puissance des quantités d'accélération étant ainsi négligeable, la troisième hypothèse générale de l'étude, relative à la puissance des efforts extérieurs, s'énonce comme suit :

H3 : La *puissance des efforts extérieurs* est la somme de (Ω est un quelconque sous-domaine du domaine D occupé par le fluide) :

- (H3-1) la puissance des efforts extérieurs associée au mouvement moyen, telle que (\mathbf{g} est l'accélération de la pesanteur et \mathbf{F}^m une force surfacique) :

$$\mathbb{P}_{ext}^m = \int_{\Omega} \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{v}^m dV + \int_{\partial\Omega} \mathbf{F}^m \cdot \mathbf{v}^m dS$$

- (H3-2) pour chacune des deux espèces, la puissance des efforts extérieurs associée au mouvement diffusif, telle que (\mathbf{F}^{dk} est une force surfacique) :

$$\mathbb{P}_{ext}^{dk} = \int_{\partial\Omega} \mathbf{F}^{dk} \cdot \mathbf{v}^{dk} dS \quad \Rightarrow \quad \mathbb{P}_{ext}^d = \sum_{k=1}^2 \mathbb{P}_{ext}^{dk}$$

- (H3-3) la puissance des efforts extérieurs associée au mouvement diffusif relatif, telle que :

$$\mathbb{P}_{ext}^{dr} = 0$$

Puisque le principe fondamental de la dynamique (restreint ici à des mouvements quasi-statiques) :

$$\mathbb{P}_{int} + \mathbb{P}_{ext} = 0 \quad \text{avec} \quad \mathbb{P}_{int} = \int_{\Omega} P_{int} dV \quad (3)$$

doit être satisfait quels que soient \mathbf{v}^m , \mathbf{v}^{d1} , \mathbf{v}^{d2} et $\Omega \subset D$, les classiques équations d'équilibre quasi-statique et conditions aux limites sont retrouvées pour le mouvement moyen, soient :

$$\mathbf{div}(\boldsymbol{\sigma}^m) + \rho \mathbf{g} = 0 \quad \text{dans } D \quad ; \quad \boldsymbol{\sigma}^m \cdot \mathbf{N} = \mathbf{F}^m \quad \text{sur } \partial D \quad (4)$$

tandis que, pour le mouvement diffusif de chacune des deux espèces, ces équations s'écrivent :

$$\nabla p^{dk} + \theta^k \mathbf{f}^{dr} = 0 \quad \text{dans } D \quad ; \quad -p^{dk} \mathbf{N} = \mathbf{F}^{dk} \quad \text{sur } \partial D \quad (5)$$

où $\theta^1 = -1$ et $\theta^2 = 1$. En conséquence :

$$\sum_{k=1}^2 \left(\nabla p^{dk} + \theta^k \mathbf{f}^{dr} \right) = \sum_{k=1}^2 \nabla p^{dk} = 0 \quad \text{dans } D \quad (6)$$

Les conditions aux limites Eq. (5)-2 sont sans intérêt pour la suite de l'étude. On ne les commentera donc pas dans cet article.

3 Compatibilité thermodynamique : conditions nécessaires et conditions suffisantes

Le potentiel d'état énergie interne massique (resp. énergie libre massique) du système local est noté $e(T, \rho, \rho^1, \rho^2)$ (resp. $\psi(T, \rho, \rho^1, \rho^2)$), ces deux potentiels étant liés par $e = \psi + sT$, où s est l'entropie massique. Le premier principe de la thermodynamique s'écrit simplement (cf. p. ex. Garrigues, [3]) :

$$\rho \dot{e} = -\mathbf{div}(\mathbf{q}) - P_{int} \quad \Leftrightarrow \quad \rho \dot{\psi} + \rho T \dot{s} + \rho s \dot{T} = -\mathbf{div}(\mathbf{q}) - P_{int} \quad (7)$$

où \mathbf{q} est le vecteur flux de chaleur. Par ailleurs, les équations de conservation de la masse du mélange et de la masse de chacune des deux espèces s'écrivent :

$$\dot{\rho} = -\rho \mathbf{div}(\mathbf{v}^m) \quad ; \quad \dot{\rho}^k = -\rho^k \mathbf{div}(\mathbf{v}^k) = -\rho^k \mathbf{div}(\mathbf{v}^m + \mathbf{v}^{dk}) = -\rho^k \mathbf{Id} : (\mathbf{D}^m + \mathbf{D}^{dk}) \quad (8)$$

Il est à noter que ces équations sont compatibles avec celle issue de Eq. (2), $\dot{\rho} = \dot{\rho}^1 + \dot{\rho}^2$, si et seulement si la relation usuelle entre les deux vitesses de diffusion est vérifiée :

$$\rho^1 \mathbf{v}^{d1} + \rho^2 \mathbf{v}^{d2} = 0 \quad (9)$$

À partir de **H1**, **H2** et Eq. (8), Eq. (7) peut alors être réécrite :

$$\rho T \dot{s} + \mathbf{div}(\mathbf{q}) = -\rho \left(s + \frac{\partial \psi}{\partial T} \right) \dot{T} + \left(-\rho^m + \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \rho \sum_{i=1}^2 \rho^k \frac{\partial \psi}{\partial \rho^k} \right) \mathbf{Id} : \mathbf{D}^m + \mathbf{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \mathbf{dev}(\mathbf{D}^m)$$

$$+ \sum_{k=1}^2 \left(-p^{dk} + \rho \rho^k \frac{\partial \psi}{\partial \rho^k} \right) \mathbf{Id} : \mathbf{D}^{dk} + \mathbf{f}^{dr} \cdot \left(\sum_{k=1}^2 \theta^k \mathbf{v}^{dk} \right) \quad (10)$$

Le second principe de la Thermodynamique, quant à lui, doit être vérifié (cf. Garrigues, [3]) : i – quel que soit l'état de la particule, $(T, \rho, \rho^1, \rho^2)$; ii – quelle que soit l'évolution subie par la particule, $(\dot{T}, \mathbf{D}^m, \mathbf{D}^{dk}, \mathbf{v}^{dk})$; iii – quel que soit le gradient de température agissant sur la particule, ∇T , *i.e.* :

$$\rho T \dot{s} + \text{div}(\mathbf{q}) - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T \geq 0 \quad \forall (T, \rho, \rho^1, \rho^2), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}^m, \mathbf{D}^{dk}, \mathbf{v}^{dk}), \forall \nabla T \quad (11)$$

En combinant Eq. (10) et Eq. (11), on obtient alors l'inégalité de Clausius-Duhem (qui stipule que la dissipation ϕ est nécessairement non négative), soit :

$$\begin{aligned} \phi = & -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T - \rho \left(s + \frac{\partial \psi}{\partial T} \right) \dot{T} + \left(-p^m + \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \rho \sum_{i=1}^2 \rho^k \frac{\partial \psi}{\partial \rho^k} \right) \mathbf{Id} : \mathbf{D}^m + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \text{dev}(\mathbf{D}^m) + \\ & \sum_{k=1}^2 \left(-p^{dk} + \rho \rho^k \frac{\partial \psi}{\partial \rho^k} \right) \mathbf{Id} : \mathbf{D}^{dk} + \mathbf{f}^{dr} \cdot \left(\sum_{k=1}^2 \theta^k \mathbf{v}^{dk} \right) \geq 0 \quad \forall (T, \rho, \rho^1, \rho^2), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}^m, \mathbf{D}^{dk}, \mathbf{v}^{dk}), \forall \nabla T \end{aligned} \quad (12)$$

En l'absence d'effets inertiels (mouvements quasi-statiques), le mouvement moyen et les mouvements diffusifs peuvent être considérés comme découplés. Il est alors nécessaire que la dissipation associée à chacun de ces mouvements soit non négative. Ainsi obtient-on, pour chaque mouvement diffusif :

$$\phi^{dk} = \left(-p^{dk} + \rho \rho^k \frac{\partial \psi}{\partial \rho^k} \right) \mathbf{Id} : \mathbf{D}^{dk} + \theta^k \mathbf{f}^{dr} \cdot \mathbf{v}^{dk} \geq 0 \quad \forall (T, \rho, \rho^1, \rho^2), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}^m, \mathbf{D}^{dk}, \mathbf{v}^{dk}), \forall \nabla T \quad (13)$$

Si l'on admet alors que les pressions de diffusion, p^{dk} , ne dépendent que des variables d'état, deux *conditions* sont strictement *nécessaires* à la vérification systématique de l'inégalité Eq. (13), soient :

$$p^{dk} = \rho \rho^k \frac{\partial \psi}{\partial \rho^k} \quad \text{et} \quad \mathbf{f}^{dr} \text{ dépend explicitement de } \mathbf{v}^{dk} \text{ avec } \theta^k \mathbf{f}^{dr} \cdot \mathbf{v}^{dk} \geq 0 \quad (14)$$

À condition que les mouvements moyen et diffusifs soient découplés et que les pressions de diffusion soient non visqueuses, l'hypothèse formulée par Truesdell – les forces dues à la traînée diffusive sont explicitement fonction des vitesses de diffusion, cf. [1] – se trouvent ainsi entièrement justifiée. Par la suite, on retiendra la forme particulière suivante pour cette fonction :

$$\mathbf{f}^{dr} = -\mu \rho^1 \mathbf{v}^{d1} = \mu \rho^2 \mathbf{v}^{d2} \quad (15)$$

Cette expression est en accord avec Eq. (9) et fait intervenir un paramètre de type viscosité, caractéristique du frottement visqueux inter-espèce : μ (en $N.kg^{-1}.m^{-1}.s$). Il est à noter que ce paramètre peut en fait dépendre des variables d'état et des variables d'évolution. La seule contrainte que lui impose la thermodynamique est : $\mu > 0$.

En ce qui concerne la dissipation associée au mouvement moyen, $\phi^m = \phi - (\phi^{d1} + \phi^{d2})$, sa non-négativité est assurée à la *condition nécessaire* que la fonction d'état entropie soit définie par $s = -\partial \psi / \partial T$, et à diverses *conditions suffisantes*, dont les suivantes (classiques en ce qui concerne \mathbf{q} et $\text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m)$) :

$$\mathbf{q} = -K \nabla T \quad ; \quad p^m = \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \rho \sum_{i=1}^2 \rho^k \frac{\partial \psi}{\partial \rho^k} \quad ; \quad \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) = \nu \text{dev}(\mathbf{D}^m) \quad (16)$$

où $K > 0$ est la conductivité thermique du mélange et $\nu > 0$ sa viscosité. On peut ici remarquer que, d'après Eq. (14)-1 et Eq. (16)-2, les pressions moyenne et de diffusion sont liées par :

$$p^m = \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \rho \sum_{i=1}^2 p^{di} \quad (17)$$

Pour clore ce paragraphe, on soulignera finalement que, de par leurs expressions Eq. (14) et Eq. (16) en fonction de variables qui sont toutes objectives, p^{dk} , \mathbf{f}^{dr} , p^m et $\text{dev}(\mathbf{D}^m)$ sont bien des grandeurs objectives.

4 Un exemple d'énergie libre massique

On note T_0 (resp. ρ_0, ρ_0^k) la température initiale (resp. les densités initiales) de la particule. À titre d'exemple, on considère le potentiel d'état énergie libre massique donné par la simple expression suivante :

$$\psi(T, \rho, \rho^1, \rho^2) = -C \frac{(T - T_0)^2}{2T_0} + \frac{RT}{2} \left(3 \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) - \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\rho^k - \rho_0^k}{\rho_0} \right) \right) + \psi_0 \quad (18)$$

où $C > 0$ est la chaleur massique à volume constant du mélange (éventuellement dépendante de la température) et $\rho RT > 0$ son module de compressibilité. En accord avec Eq. (14)-1, Eq. (16)-2 et Eq. (18), les expressions suivantes sont immédiatement déduites pour les pressions :

$$p^m = \frac{RT}{2} \left(3 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \rho \quad ; \quad p^{dk} = -\frac{RT}{2} \frac{\rho}{\rho_0} \rho^k \quad (\text{Rmq. : } \rho = \rho_0 \Rightarrow p^m = RT\rho_0) \quad (19)$$

Les équations d'équilibre quasi-statique associées aux mouvements diffusifs, Eq. (5)-1, peuvent alors être réécrites *si et seulement si les champs de masse volumique et de température sont uniformes dans le mélange* ($\nabla\rho = 0$ et $\nabla T = 0$) :

$$-\frac{RT}{2} \frac{\rho}{\rho_0} \nabla\rho^1 - \mathbf{f}^{dr} = 0 \quad ; \quad -\frac{RT}{2} \frac{\rho}{\rho_0} \nabla\rho^2 + \mathbf{f}^{dr} = 0 \quad (20)$$

ou, de façon équivalente, en accord avec l'expression de \mathbf{f}^{dr} , cf. Eq. (15) :

$$\rho^1 \mathbf{v}^{d1} = \frac{RT}{2\mu} \frac{\rho}{\rho_0} \nabla\rho^1 \quad ; \quad \rho^2 \mathbf{v}^{d2} = \frac{RT}{2\mu} \frac{\rho}{\rho_0} \nabla\rho^2 \quad (21)$$

Ces équations sont exactement celles de la première loi de Fick pour « ...un mélange binaire à masse volumique uniforme... », ainsi que le mentionne Truesdell dans [1]. Elles ne sont cependant valables que si la température est elle aussi uniforme. De plus – et, là encore, en relation avec un commentaire de Truesdell dans [1] – le coefficient de diffusion $(RT/2\mu)(\rho/\rho_0)$ apparaît explicitement dépendant de la masse volumique (resp. de la température) du mélange : pour un gradient de masse volumique de chaque espèce donné, $\nabla\rho^1 = -\nabla\rho^2$, plus la masse volumique (resp. la température) du mélange est élevée, plus les flux de masse $\rho^1(\mathbf{v}^{d1} \cdot \mathbf{v}^{d1})^{1/2}$ et $\rho^2(\mathbf{v}^{d2} \cdot \mathbf{v}^{d2})^{1/2}$ sont importants.

5 Conclusion

Les deux principaux résultats de cette étude sont que : i – l'hypothèse *a priori* de Truesdell, selon laquelle la force associée à la traînée diffusive est explicitement liée à la vitesse de diffusion relative, est en fait une condition nécessaire à la non-négativité de la dissipation lorsque les mouvements moyen et diffusifs sont quasi-statiques, et donc découplés (et, plus anecdotiquement, quand les pressions de diffusion sont non visqueuses) ; ii – la première loi de Fick est une forme particulière d'équations d'équilibre quasi-statique associées aux mouvements diffusifs plus générales, qui découle d'une très simple expression de l'énergie libre massique et qui n'est valable que si les champs de masse volumique et de température du mélange sont uniformes.

À titre de perspectives, on peut mentionner que certaines hypothèses formulées dans cette étude pourraient être facilement relâchées de façon à obtenir une première loi de Fick 'généralisée', soient : i – (en lien avec H2-2) une partie déviatoire pourrait être ajoutée à chacune des deux pressions de diffusion ; ii – (en lien avec Eq. (14)-1) pour chacune des espèces, une partie visqueuse pourrait être ajoutée à l'état de pression de diffusion, qui dépendrait de la trace de la partie symétrique du gradient eulérien de la vitesse de diffusion ; iii – dans le passage de Eq. (19) à Eq. (20), l'hypothèse d'uniformité des champs de masse volumique et de température du mélange pourrait être abandonnée.

Il est finalement à noter que l'extension de la démarche suivie dans cette étude reste à faire : i – pour des mélanges constitués de $N > 2$ espèces ; ii – pour des mouvements non-quasi-statiques, *i.e.* pour des écoulements de mélange et des mouvements diffusifs couplés et potentiellement turbulents.

Références bibliographiques

- [1] C. Truesdell, Mechanical basis of diffusion, J. Chem. Physics (U.S.), 37 (1962) 2336-2344.
- [2] C. Truesdell and W. Noll, The non-linear field theories of Mechanics, Vol.III/3, Berlin, Heidelberg,

New York, Springer, 1965.

[3] J. Garrigues, Fondements de la mécanique des milieux continus, Hermès Science Publications, Paris, 2007.