



HAL
open science

**ECOLE POLYTECHNIQUE Cours Option C3
MARS-JUILLET 1985 ECOULEMENTS ET
TRANSFERTS**

Roger Prud'Homme

► **To cite this version:**

Roger Prud'Homme. ECOLE POLYTECHNIQUE Cours Option C3 MARS-JUILLET 1985
ECOULEMENTS ET TRANSFERTS. École d'ingénieur. France. 1985. hal-02889672

HAL Id: hal-02889672

<https://hal.science/hal-02889672>

Submitted on 4 Jul 2020

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

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

ECOLE POLYTECHNIQUE

MARS-JUILLET 1985

COURS D'OPTION C 3

FLUIDES HETEROGENES ET REACTIFS

ECOULEMENTS ET TRANSFERTS

ROGER PRUD'HOMME

ECOLE POLYTECHNIQUE

MARS-JUILLET 1985

COURS D'OPTION C 3

FLUIDES HETEROGENES ET REACTIFS

ECOULEMENTS ET TRANSFERTS

ROGER PRUD'HOMME

TABLE DES MATIERES

Chapitre I : Equations d'état	1
1. Définition des variables d'état d'un mélange	1
2. Fonctions thermodynamiques et lois d'état des fluides simples	4
3. Propriétés des mélanges	13
4. Mélange réactif	20
5. Tension superficielle	25
Chapitre II : Phénomènes de transfert. Cinétique chimique	29
1. Généralités sur les phénomènes irréversibles	29
2. Présentation des coefficients de transfert par la thermodynamique des processus irréversibles	36
3. Présentation des coefficients de transfert par la théorie cinétique des gaz élémentaire (analogie de Reynolds)	39
4. Eléments de cinétique chimique	44
Chapitre III : Equations du bilan des écoulements réactifs	47
1. Passage au continu exemple du transfert thermique dans un milieu continu au repos	47
2. Rappels sur les notions de dérivée particulaire et de déformation	49
3. Bilan de masse de l'espèce j. Bilan de masse global	49
4. Equation générale du bilan d'une propriété F	51
5. Bilan de la quantité de mouvement	53
6. Bilan de l'énergie	53
7. Flux et production d'entropie dans un système discret	55
8. Bilan de l'entropie en milieu continu	57
9. Surfaces de discontinuité en milieu continu	58
10. Autres méthodologies pour les bilans	60
Chapitre IV : Nombres sans dimension, similitude	63
1. Eléments d'analyse dimensionnelle. Groupements Π_i	63
2. Similitude	67
3. Recherche analytique des solutions d'un problème de transfert thermique (solution auto-semblable)	69

4.	Quelques nombres sans dimension	72
Chapitre V : Phénomènes couplés		74
1.	Généralités	74
2.	Couplage entre cinétique chimique et écoulement : fluide compressible réactif	77
3.	Transfert thermique et diffusion	81
4.	Osmose thermique. Minimum de production d'entropie	83
5.	Tension superficielle et viscosité	85
Chapitre VI : Notions sur les écoulements turbulents		91
1.	Le régime turbulent	91
2.	Instabilités de l'écoulement laminaire	94
3.	Coefficients de transfert et cinétique chimique turbulents (théorie statistique simplifiée)	99
4.	Quelques définitions relatives à la turbulence	103
5.	Modèles en K -2. (fermeture pour les termes de transfert)	105
6.	Analyse spectrale et théorie de Kolmogorov	107
7.	Classification des régimes turbulents de combustion	111
8.	Notions sur les fonctionnelles de distribution de probabilité (fermeture pour les termes de production)	113
9.	Exemple de résolution complète d'un problème d'écoulement turbulent réactifs	115
Chapitre VII : Réacteurs chimiques		119
1.	Réacteurs idéaux. Réacteurs réels	119
2.	Réacteur chimique homogène à mélange parfait	120
3.	Distribution des temps de séjour	131
4.	Flamme de déflagration	135
Chapitre : VIII Couche limite et couches fluides		141
1.	Couches limites instationnaires	141
2.	Écoulements stationnaires d'un fluide visqueux incompressible entre deux cylindres coaxiaux	144
3.	Couche limite laminaire incompressible stationnaire. au-dessus d'une plaque plane	152
4.	Couches limites laminaires stationnaires avec réactions chimiques au-dessus d'une plaque plane	161
5.	Le disque tournant	169

6.	Couche limite turbulente et analyse dimensionnelle	178
Chapitre	IX Ondes réactives et non réactives	187
1.	Considérations thermodynamiques	188
2.	Ondes continues et discontinues en milieu barotrope	193
3.	Vitesse d'un choc droit généré par un piston	199
4.	Petits mouvements d'un fluide en théorie linéarisée	
5.	les relations de Rankine-Hugoniot	212
6.	Structure de l'onde de détonation plane stationnaire	221
7.	Ondes sphériques	228
	Bibliographie	235

CHAPITRE 1 : EQUATIONS D'ETAT

1. Définition des variables d'état d'un mélange

1.1 L'état thermodynamique et chimique d'un mélange homogène peut être caractérisé par un certain nombre de grandeurs extensives ou intensives. Les grandeurs les plus directement accessibles sont généralement la température T , la pression p , le volume \mathcal{V} du système, la masse m de constituant j contenu dans le mélange ou le nombre de moles $n_j = m_j/\mathcal{M}_j$ (\mathcal{M}_j : masse molaire).

La masse totale est :

$$m = \sum_{j=1}^N m_j$$

s'il y a N constituants, et le nombre total de moles contenu dans le volume \mathcal{V} est :

$$n = \sum_{j=1}^N n_j$$

On définit également des grandeurs spécifiques telles que :

$$\rho_j = \frac{m_j}{\mathcal{V}} \quad \text{masse volumique partielle de l'espèce } j,$$

$$C_j = \frac{n_j}{\mathcal{V}} \quad \text{concentration en moles par unité de volume,}$$

$$\rho = \sum_j \rho_j = \frac{m}{\mathcal{V}} \quad \text{masse volumique moyenne,}$$

$$C = \sum_j C_j = \frac{n}{\mathcal{V}} \quad \text{nombre de moles par unité de volume.}$$

La masse molaire moyenne est égale à :

$$\mathcal{M} = \frac{1}{n} \sum_j n_j \mathcal{M}_j$$

Les fractions molaires et massiques des espèces sont respectivement :

$$X_j = n_j/n, \quad Y_j = m_j/m$$

et l'on a :

$$Y_j = \frac{\rho_j}{\rho} = \frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{M}} \frac{C_j}{C} = \frac{\mathcal{M}_j}{\mathcal{M}} X_j$$

On peut encore écrire :

$$Y_j = \frac{\mathcal{M}_j C_j}{\sum_j \mathcal{M}_j C_j} = \frac{\mathcal{M}_j X_j}{\sum_j \mathcal{M}_j X_j}$$

formule qui permet le passage des variables X_j aux variables Y_j .

p, Y_j T, m, \mathcal{V}

Représentation d'un système homogène, à propriétés uniformes : T, p, Y_j ont une valeur unique à l'instant t .

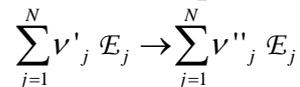
L'unité de masse d'un mélange fluide homogène sera en général complètement caractérisé par les $N + 1$ grandeurs :

$T, p, Y_1, \dots, Y_{N-1}$, la fraction massique Y_N n'apparaît pas puisque :

$$\sum_j Y_j = 1$$

1.2 Degré d'avancement

Une réaction chimique donnée sera représentée symboliquement par :



En l'absence de diffusion, les seules variations de concentration sont dues à la réaction chimique. En présence de diffusion (voir plus loin) on ne peut séparer les variations de concentration dues à la diffusion et à la réaction, les concentrations interviennent alors dans les équations de bilan des espèces chimiques.

Les variations de concentration dues à la réaction chimique sont caractérisées par un degré d'avancement massique ξ ou volumique ζ tels que :

$$dm_j = \nu_j \mathcal{M}_j d\xi \quad m_j = m_j^0 + \nu_j \mathcal{M}_j \xi$$

$$dn_j = \nu_j d\xi \quad n_j = n_j^0 + \nu_j \xi$$

Par unité de volume du système : $\zeta = \xi/\mathcal{V}$

$$d\rho_j = \nu_j \mathcal{M}_j d\zeta$$

$$dC_j = \nu_j d\zeta, \quad C = C^0 + \nu \zeta, \quad \nu = \sum_j \nu_j$$

Expressions de X_j et Y_j

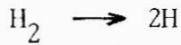
$$X_j = \frac{n_j^0 + \nu_j \xi}{n^0 + \nu \xi}$$

$$Y_j = \frac{m_j^0 + \nu_j \mathcal{M}_j \xi}{m^0 + \sum_j \nu_j \mathcal{M}_j \xi}$$

Exercice : Exprimer X_j et Y_j en fonction de ξ .

K réactions :

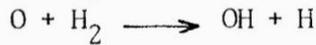
Exemple : Combustion d'un mélange $H_2 + O_2$



initiation de la chaîne



branchement de la chaîne



branchement de la chaîne



propagation de la chaîne



rupture de la chaîne

Espèces : H, O, H_2 , O_2 , OH, H_2O

$$[\nu_{j,r}] = \begin{matrix} & \begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 \end{matrix} \\ \begin{matrix} H \\ O \\ H_2 \\ O_2 \\ OH \\ H_2O \end{matrix} & \begin{bmatrix} 2 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad \begin{matrix} H \\ O \\ H_2 \\ O_2 \\ OH \\ H_2O \end{matrix} \quad \downarrow j$$

$$dm_j = \sum_{r=1}^K \nu_{jr} \mathcal{M}_j d\xi_r$$

$$dn_j = \sum_{r=1}^K \nu_{jr} d\xi_r, \quad n_j^0 + \sum_{r=1}^K \nu_{jr} \xi_r$$

$$d\rho_j = \sum_{r=1}^K \nu_{jr} \mathcal{M}_j d\zeta_r, \quad \zeta_r = \frac{\xi_r}{\mathcal{V}}$$

$$dC_j = \sum_{r=1}^K \nu_{jr} d\zeta_r$$

$$X_j = \frac{n_j^0 + \sum_r \nu_{jr} \xi_r}{n^0 + \sum_r \nu_r \xi_r}, \quad \nu_r = \sum_{j=1}^N \nu_{jr}$$

1.3 Définitions nécessaires à la description d'un écoulement réactif

Dans un écoulement, les propriétés sont rarement uniformes et un seul ensemble de données T, p, X_j ne suffit pas. Ces quantités dépendent de la position et du temps. On admet qu'il existe des grandeurs locales définissant l'état du système en tout point. Il s'agit de grandeurs spécifiques ou intensives. On aura alors :

$$T(\underline{x}, t), p(\underline{x}, t), \rho(\underline{x}, t), \rho_j(\underline{x}, t), \\ Y_j(\underline{x}, t), X_j(\underline{x}, t), C_j(\underline{x}, t), n_j(\underline{x}, t) \quad (\text{pour l'unité de masse})$$

C'est le principe de l'état local.

De plus chaque particule de fluide, infiniment petite, est caractérisée également par des grandeurs mécaniques. On définit N vecteurs vitesse :

$$v_j(\underline{x}, t), \quad j = 1 \cdots N$$

et aussi :

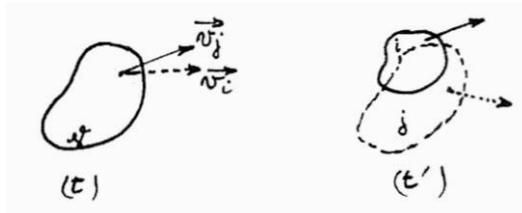
$$\text{la vitesse barycentrique } \vec{v} : \quad \rho \vec{v} = \sum_{j=1}^N \rho_j \vec{v}_j$$

$$\text{la vitesse de diffusion :} \quad \vec{V}_j = \vec{v}_j - \vec{v}$$

$$\text{le flux de l'espèce } j : \quad \vec{J}_j = \rho_j \vec{v}_j$$

$$\text{le flux massique total :} \quad \vec{J} = \rho \vec{v} = \sum_j \vec{J}_j$$

$$\text{le flux de diffusion :} \quad \vec{J}_{Dj} = \rho_j \vec{V}_j$$



Chaque espèce chimique a alors son mouvement propre. Cependant on admet généralement que celui-ci est peu différent du mouvement moyen.

A l'instant t , dans la particule et par unité de volume du mélange, une masse \dot{W}_j est produite par réaction chimique par unité de temps :

$$\dot{W}_j = \dot{W}_j(\underline{x}, t)$$

En l'absence de diffusion ($\vec{V}_j = 0$) on a :

$$\dot{W}_j = \nu_j \mathcal{M}_j \zeta, \quad \text{avec une seule réaction,}$$

$$\dot{W}_j = \sum_{r=1}^K \nu_{jr} \mathcal{M}_j \zeta_r, \quad \text{pour } K \text{ réactions.}$$

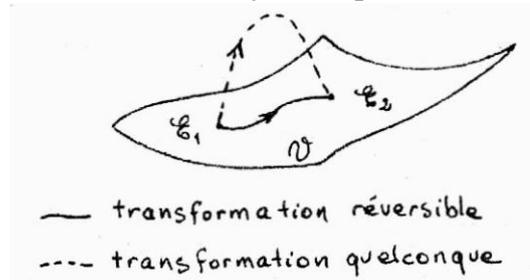
2. Fonctions thermodynamiques et lois d'état des fluides simples

2.1 Rappel de thermodynamique

Les principes de la thermodynamique régissent les états d'équilibre de systèmes fermés, simples ou composites.

Parmi les états possibles d'un tel système, il existe un sous-ensemble des états d'équilibre, formant une variété différentielle continue \mathcal{U} . Pour représenter visuellement cette variété nous la figurerons par une surface, le reste de l'espace comprenant les états hors d'équilibre. Un état d'équilibre est simplement un

point de la surface. Une ligne orientée tracée dans l'espace entre \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 représente une transformation thermodynamique de l'état d'équilibre \mathcal{E} .



Si cette ligne est tracée sur sa surface (ν) tout état intermédiaire entre \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , est un état d'équilibre. La ligne représente alors une transformation réversible et le point \mathcal{E} la décrivant au cours du temps désigne un équilibre évolutif du système considéré. Sur la variété (ν) on admet l'existence de deux formes différentielles δQ et δW représentant respectivement la chaleur et le travail élémentaires apportés au système au cours de la transformation réversible $d\mathcal{E}$.

Donnons sous forme très succincte le premier principe de la thermodynamique et, sans fournir l'énoncé du second principe, donnons-en les deux conséquences directes.

Premier principe : Q et W étant la quantité de chaleur et le travail apportés un système fermé au cours d'une transformation quelconque entre deux états d'équilibre \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , on a :

$$E_2 - E_1 = W + Q$$

où est e une fonction ne dépendant que de l'état d'équilibre du système, appelée énergie interne (E ne dépend que des variables d'état et peut être considérée comme une variable d'état).

Cas d'une transformation élémentaire réversible :

$$dE = \delta W + \delta Q$$

Transformation élémentaire (infinitésimale) quelconque

$$\delta E = \delta W + \delta Q$$

δQ et δW ne désignent pas, dans le cas général, des formes différentielles, mais simplement de petites quantités).

Extensions à un système en équilibre par rapport à des référentiels galiléens de vitesses différentes dans les états 1 et 2 :

$$(E_2 + K_2) - (E_1 + K_1) = W + Q$$

où K désigne l'énergie cinétique du système.

Transformation élémentaire réversible :

$$dE + dK = \delta W + \delta Q$$

Généralisation principe de conservation de l'énergie.

2^{ème} principe : L'énoncé du second principe (Carathéodory par exemple) n'est pas rappelé. Il conduit à l'existence d'une fonction d'état S appelée entropie,

telle que :

$\delta Q = TdS$ pour une transformation réversible élémentaire (c'est-à-dire que cette relation est vraie sur la variété ν).

$S_2 - S_1 \geq 0$ pour une transformation adiabatique quelconque ($Q=0$).

Le signe égal étant obtenu si la transformation est réversible, on a alors :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad , \quad S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Extensions : pour une transformation infinitésimale quelconque :

$$\delta Q = T(\delta S - \delta_i S), \quad \delta_i S \geq 0$$

Transformation quelconque (donc pas forcément adiabatique) :

$$S_2 - S_1 = \Delta_e S + \Delta_i S, \quad \Delta_i S \geq 0.$$

La difficulté principale consistant dans le cas général, en la détermination de la variation extérieure d'entropie $\Delta_e S$ (flux d'entropie) et de la variation intérieure $\Delta_i S$ (production d'entropie).

Ces principes s'étendent à des transformations entre états hors d'équilibre si l'on peut définir, suivant le cas, les fonctions E et S , ainsi que la température T .

2.2 Propriétés des fluides simples en équilibre

Lorsque le fluide subit une transformation réversible mécaniquement, le travail élémentaire reçu est égal à :

$$\delta W = -pd\mathcal{V}$$

Comme d'autre part on sait que :

$$\delta Q = TdS$$

on déduit que, pour un domaine fermé (n'échangeant pas de masse avec l'extérieur) de fluide

$$dE = TdS - pd\mathcal{V}$$

Lorsque la masse n de fluide est fixe, son énergie interne apparaît donc comme une fonction de S et \mathcal{V} dont les dérivées partielles respectives par rapport à S et \mathcal{V} sont la température T et l'opposé de la pression ($-p$).

En réalité, l'énergie interne dépend également de la masse de fluide considérée ou, ce qui revient au même, du nombre de moles (constantes pour le système fermé).

$$E = E(S, \mathcal{V}, m) \text{ ou } E = E(S, \mathcal{V}, n), \quad n : \text{nombre de moles, d'où :}$$

$$T = \partial E / \partial S \quad \text{et} \quad -p = \partial E / \partial \mathcal{V}$$

on pose :

$$g = \partial E / \partial m \quad \text{ou} \quad \mu = \partial E / \partial n \quad \text{avec} \quad \mu = g \mathcal{M}, \quad \mathcal{M} : \text{masse molaire}$$

On a donc :

$$dE = T dS - p d\mathcal{V} + g dm \quad \text{ou} \quad dE = T dS - p d\mathcal{V} + \mu dn \quad (\text{Gibbs}).$$

• Etablissement de la relation de Gibbs-Duhem :

$$E = E(\lambda S, \lambda \mathcal{V}, \lambda m) = \lambda E = E(S, \mathcal{V}, m), \quad \lambda \in \mathfrak{R}$$

car E , S , \mathcal{V} et m sont des grandeurs extensives.

E est donc une fonction homogène de degré 1 de S , \mathcal{V} , m . D'après le théorème d'Euler et les définitions précédentes de T , p et g , on a :

$$E = E(S, \mathcal{V}, m) = T S - p \mathcal{V} + g m$$

On obtient de même :

$$E = E(S, \mathcal{V}, n) = T S - p \mathcal{V} + \mu n$$

De cette relation et de la relation de Gibbs on déduit

$$0 = S dT - \mathcal{V} dp + m dg$$

ou

$$0 = S dT - \mathcal{V} dp + n d\mu \quad (\text{Gibbs-Duhem}).$$

Autres fonctions thermodynamiques :

$$H = E + p \mathcal{V} = T S + G m \quad (\text{enthalpie})$$

$$dE = T dS + \mathcal{V} dp + g dm$$

Les variables naturelles qui s'imposent sont ici S , p et m et

$$H = H(S, p, m)$$

$$T = \partial H / \partial S, \quad \mathcal{V} = \partial H / \partial p, \quad g = \partial H / \partial m$$

$$F = E - T S = -p \mathcal{V} + g m \quad (\text{énergie libre})$$

$$dF = -S dT - p d\mathcal{V} + g dm$$

$$F = F(T, \mathcal{V}, m)$$

La dérivée partielle g est donc l'enthalpie libre massique, de même que μ est l'enthalpie libre molaire.

Pour l'unité de masse :

$$e = Ts - pv + g$$

$$de = T ds - p dv$$

$$0 = s dT - v dp + dg$$

$$h = e + pv = Ts + g = h(s, p)$$

$$dh = T ds + v dp$$

$$f = e - Ts = -pv + g = f(T, v)$$

$$df = -s dT - p dv$$

$$g = e - Ts + pv = g(T, p)$$

$$dg = -s dT + v dp$$

Par mole :

$$\bar{E} = T\bar{S} - p\bar{V} + \mu$$

$$d\bar{E} = T d\bar{S} - p d\bar{V}$$

$$0 = \bar{S} dT - \bar{V} dp + d\mu$$

$$\bar{H} = \bar{E} + p\bar{V} = \bar{H}(\bar{S}, p)$$

$$d\bar{H} = T d\bar{S} + \bar{V} dp$$

$$\bar{F} = \bar{E} - T\bar{S} = \bar{F}(T, \bar{V})$$

$$d\bar{F} = -\bar{S} dT - p d\bar{V}$$

$$\bar{G} = \bar{E} - T\bar{S} - p\bar{V} = \mu = \mu(T, p)$$

$$d\mu = -\bar{S} dT + \bar{V} dp$$

Par unité de volume :

$$\bar{e} = T\bar{s} - p + g\rho$$

$$0 = s dT - dp + \rho dg$$

$$d\bar{e} = T d\bar{s} + g d\rho$$

$$E = E(S, V, m) \quad \text{ou} \quad e = e(s, v) \quad \text{avec} \quad E = m e$$

est la loi énergétique fondamentale du fluide. Si on connaît cette loi, on connaît toutes les propriétés thermodynamiques du fluide. Cette remarque s'applique également aux autres fonctions thermodynamiques exprimées suivant leurs variables naturelles.

En revanche si l'on se donne une dérivée partielle, cela ne suffit pas, il en faut deux, constituant les lois d'état du fluide.

2.3 Exemples de lois d'état

Gaz parfait On a $p\bar{v} = \mathcal{R}T$ loi d'état des gaz parfaits.

La relation de Gibbs peut s'écrire pour l'unité de mole :

$$d\bar{S} = \frac{1}{T}d\bar{E} + \frac{p}{T}d\bar{v} \quad \text{avec} \quad \frac{p}{T} = \frac{\mathcal{R}}{\bar{v}}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{E}}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{v}} = \frac{\mathcal{R}}{\bar{v}} \quad \text{car} \quad \bar{S} = \bar{S}(\bar{E}, \bar{v})$$

On a

$$\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \bar{E} \partial \bar{v}} = \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \bar{v} \partial \bar{E}} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial}{\partial \bar{v}} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left(\frac{p}{T} \right)$$

or

$$\frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left(\frac{\mathcal{R}}{\bar{v}} \right) = 0, \quad \text{puisque } \bar{E} \text{ et } \bar{v} \text{ sont les variables}$$

indépendantes du problème. Donc $\frac{\partial}{\partial \bar{v}} \left(\frac{1}{T} \right) = 0$.

Ainsi T ne dépend que de \bar{E} ou inversement \bar{E} n'est fonction que de T . La loi d'état des gaz parfaits impose donc une contrainte, mais ne fournit pas la dépendance de l'énergie interne en température.

Il faut donc la seconde loi d'état :

$$\bar{E} = \bar{E}^0(T).$$

Deux lois d'état sont donc nécessaires pour définir le comportement thermodynamique d'un fluide simple, ou alors une loi énergétique fondamentale. Cette dernière est, pour le gaz parfait :

$$\mu = \mu^0(T) + \mathcal{R}T \text{ Log}(p/p_0)$$

où p_0 est une pression standard (généralement $p_0 = 1 \text{ atm}$), et où

$$\bar{E}^0(T) = \mu^0(T) - T \frac{d\mu^0}{dT} - \mathcal{R}T.$$

De même :

$$\bar{H} = \bar{H}^0(T) = \bar{E}^0(T) + \mathcal{R}T$$

Les fonctions thermodynamiques standard $\mu^0(T)$, $\bar{H}^0(T)$, etc. sont tabulées.

Fluide de Van der Waals

$$(\bar{v} - b) \left(p + \frac{a}{\bar{v}^2} \right) = \mathcal{R} T \quad (\text{gaz de Van der Waals})$$

Gaz raréfiés : $\frac{a}{\bar{v}^2} \gg p$ ($\frac{a}{\bar{v}^2}$: quelques dizaines de milliers d'atmosphères).

On néglige p, donc $\bar{v} = \bar{v}^0(T)$.

Exemple plus complexe :

Argon en phase homogène :

$$p = \rho R T + \rho^2 \left(n_1 T + n_2 + \frac{n_3}{T} + \frac{n_4}{T^2} + \frac{n_5}{T^4} \right) + \rho^3 (n_6 T + n_7) + \rho^4 n_8 T$$

$$+ \rho^3 \left(\frac{n_9}{T^2} + \frac{n_{10}}{T^3} + \frac{n_{11}}{T^4} \right) e^{-n_{16} \rho^2} + \rho^5 \left(\frac{n_{12}}{T^2} + \frac{n_{13}}{T^3} + \frac{n_{14}}{T^4} \right) e^{-n_{16} \rho^2} + n_{15} \rho^6$$

valable pour $T < 2T_c$, $p < 20 p_c$

avec, au point critique : $T_c = 150,86 \text{ K}$, $p_c = 48,31 \text{ atm}$.

Liquide dilatable

Cas d'un liquide pour lequel $\bar{v} = \bar{v}^0(T)$. On utilise alors la fonction \bar{F} .

$\bar{F} = \bar{F}(T, \bar{v})$ est ici une fonction de la température seule.

$\bar{F} = \bar{F}^0(T)$, on en déduit que

$$\mu = \bar{F}^0(T) + p \bar{v}^0(T)$$

on notera souvent $\mu^0(T)$ au lieu de $\bar{F}^0(T)$.

Ainsi :

$$\mu = \mu^0(T) + p \bar{v}^0(T), \quad \bar{F} = \mu^0(T)$$

$$\bar{S} = -\frac{d\mu^0}{dT} - p \frac{d\bar{v}^0}{dT} = \bar{S}^0(T) - p \frac{d\bar{v}^0}{dT}$$

$$\bar{E} = \mu + T\bar{S} - p\bar{v} = \mu^0(T) - T \left(\frac{d\mu^0}{dT} + p \frac{d\bar{v}^0}{dT} \right) = \bar{E}^0(T) + pT \frac{d\bar{v}^0}{dT}$$

$$\bar{H} = \mu + T\bar{S} = \bar{E}^0(T) - p \left(T \frac{d\bar{v}^0}{dT} - \bar{v}^0(T) \right)$$

Exercice : Déterminer les formes de l'énergie interne, de l'entropie et de l'enthalpie libre molaire d'un fluide de Van der Waals.

Solution :

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

$$d\bar{S} = \frac{1}{T} d\bar{E} + \frac{p}{T} d\bar{v} = \frac{1}{T} d\bar{E} + \frac{\mathcal{R}}{\bar{v} - b} d\bar{v} - \frac{a}{T\bar{v}^2} d\bar{v}$$

$$d\bar{S} = \frac{1}{T} d\left(\bar{E} + \frac{a}{\bar{v}}\right) + \mathcal{R} d\text{Log}(\bar{v} - b), \quad \bar{S} = \bar{S}\left(\bar{E} + \frac{a}{\bar{v}}, \bar{v} - b\right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial\left(\bar{E} + \frac{a}{\bar{v}}\right)} = 0 = \frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial\text{Log}(\bar{v} - b)}.$$

Il s'ensuit que :

$$\bar{E} = \bar{E}^0(T) - \frac{a}{\bar{v}}$$

puisque T n'est pas fonction de $\bar{v} - b$.

$$\bar{S} = \bar{S}^0(T) + \mathcal{R} \text{Log}(\bar{v} - b) \quad \text{avec} \quad \bar{S}^0(T) = \int \frac{d\bar{E}^0(T)}{T}$$

puisque

$$d\bar{S} = \frac{1}{T} d\bar{E}^0(T) + \mathcal{R} d\text{Log}(\bar{v} - b)$$

Enfin :

$$\mu = \bar{E} - T\bar{S} + p\bar{v} = \bar{E}^0(T) - 2\frac{a}{\bar{v}} - T\bar{S}^0(T) - \mathcal{R}T \text{Log}(\bar{v} - b) + \mathcal{R}T \frac{\bar{v}}{\bar{v} - b}$$

Gaz réel :

Les formules du viriel permettent une représentation assez correcte des gaz réels. Elles permettent d'exprimer en fonction de p et T où p est fonction de \bar{v} et T par des développements. Ainsi, on a :

$$\bar{v} = \frac{\mathcal{R}T}{p} + B + C'p + \dots$$

ou inversement :

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\bar{v}} \left(1 + \frac{B}{\bar{v}} + \frac{C}{\bar{v}^2} + \dots \right)$$

On montre, en identifiant les développements suivant les quantités "petites" p et $1/\bar{v}$, que $C = B^2 + \mathcal{R}T C'$. On retrouve la loi des gaz parfaits en annulant les coefficients du viriel B, C....

Le coefficient B caractérise les interactions moléculaires au 1er ordre. Lorsque ? est grand (p petit), la loi de Van der Waals devient :

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\bar{\mathcal{V}}} \left(\frac{1}{1 - \frac{b}{\bar{\mathcal{V}}}} - \frac{a}{\mathcal{R}T\bar{\mathcal{V}}} \right) \cong \frac{\mathcal{R}T}{\bar{\mathcal{V}}} \left[1 + \left(b - \frac{a}{\mathcal{R}T} \right) \frac{1}{\bar{\mathcal{V}}} \right]$$

et est donc de la forme d'un développement du viriel limité :

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\bar{\mathcal{V}}} \left(1 + \frac{B}{\bar{\mathcal{V}}} \right) \quad \text{ou} \quad \bar{\mathcal{V}} \cong \frac{\mathcal{R}T}{p} + B$$

avec

$$B = b - \frac{a}{\mathcal{R}T}$$

En limitant le développement du viriel au coefficient B, on peut calculer facilement les fonctions thermodynamiques, ce qui introduit des fonctions de la température à déterminer.

Puisque

$$\bar{\mathcal{V}} = \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\mathcal{R}T}{p} + B$$

on trouve

$$\mu = \mu^0(T) + \mathcal{R}T \text{Log } p/p_0 + B p, \quad p_0 : \text{pression standard}$$

$$\bar{S} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \bar{S}^0(T) - \mathcal{R} \text{Log } p/p_0 - p \frac{dB}{dT}, \quad \bar{S}^0(T) = - \frac{d\mu^0(T)}{dT}$$

La fugacité p^* est définie par $\mu = \mu^0(T) + \mathcal{R}T \text{Log } p^*/p_0$, elle est donc telle, ici, que :

$$\text{Log } p^* = \text{Log } p + \frac{B p}{\mathcal{R}T}$$

L'énergie libre molaire s'exprime en fonction de T et $\bar{\mathcal{V}}$. On a :

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\bar{\mathcal{V}}} \left(1 + \frac{B}{\bar{\mathcal{V}}} \right) = - \frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{\mathcal{V}}}$$

d'où :

$$\bar{F} = \bar{F}^0(T) - \mathcal{R}T \text{Log } \bar{\mathcal{V}} + \mathcal{R}T \frac{B}{\bar{\mathcal{V}}}$$

Puisque

$$\mu = \bar{F} + p \bar{\mathcal{V}},$$

on obtient alors à partir $\mu(T, p)$:

$$\mu \cong \mu^0(T) + \mathcal{R}T \text{Log } \frac{\mathcal{R}T}{p_0 \bar{\mathcal{V}}} + \mathcal{R}T \frac{B}{\bar{\mathcal{V}}} + B \frac{\mathcal{R}T}{\bar{\mathcal{V}}}$$

ce qui conduit à :

$$\bar{F} = \mu - p\bar{V} = \mu^0(T) + \mathcal{R}T \operatorname{Log} \frac{\mathcal{R}T}{p_0\bar{V}} + \mathcal{R}T \frac{B}{\bar{V}} - \mathcal{R}T$$

et fournit ainsi l'expression de \bar{F}^0 en fonction μ^0 :

$$\bar{F}^0 = \mu^0 + \mathcal{R}T \operatorname{Log} \frac{\mathcal{R}T}{p_0} + \mathcal{R}T \frac{B}{\bar{V}} - \mathcal{R}T$$

3. Propriétés des mélanges

3.1 Généralités

Nous ne traitons ici que des mélanges gazeux et des solutions liquides homogènes.

Les raisonnements précédents restent valables.

On a toujours, en particulier, pour un système fermé en équilibre :

$$dE = TdS - pd\mathcal{V} = dQ + dW$$

Un constituant quelconque du mélange étant désigné par j , on a :

$$E = E(S, \mathcal{V}, n_j), \quad j=1 \dots N$$

on a de même toujours :

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad -p = \frac{\partial E}{\partial \mathcal{V}}$$

On définit le potentiel chimique μ_j de l'espèce j par

$$\mu_j = \frac{\partial E}{\partial n_j} \quad (\text{potentiel chimique molaire})$$

de sorte que :

$$dE = TdS - pd\mathcal{V} + \sum_j \mu_j dn_j \quad (\text{Gibbs})$$

et que, d'après les propriétés d'homogénéité :

$$E = TS - p\mathcal{V} + \sum_j \mu_j n_j$$

De ces deux relations, on tire :

$$0 = SdT - \mathcal{V}dp + \sum_j n_j d\mu_j \quad (\text{Gibbs-Duhem})$$

Remarquons que pour un système fermé en équilibre évolutif (transformation réversible, on a obligatoirement :

$$\sum_j \mu_j dn_j = 0$$

Cependant, nous envisagerons des cas où cette relation n'est pas vérifiée pour des systèmes fermés. Chaque constituant sera considéré comme en équilibre dans le mélange, mais l'équilibre mutuel ne sera pas réalisé entre les constituants. Il s'agit là d'évolutions irréversibles d'origine chimique. Dans ce cas, on écrira toujours :

$$\delta E = \delta Q + \delta W$$

mis si δW est bien toujours égal à $-p\delta\mathcal{V}$, δQ vérifiera :

$$\delta Q = T(\delta S - \delta_i S)$$

avec $\delta_i S \geq 0$.

De sorte que :

$$\sum_j \mu_j \delta n_j = -T \delta_i S \leq 0$$

Le signe égal correspondant à l'évolution réversible. Le symbole d des formes différentielles et le symbole δ sont évidemment remplacés par δ , caractéristique des transformations infinitésimales quelconques.

A partir de l'énergie interne, on définit ici aussi les potentiels thermodynamiques :

$$H = E + p\mathcal{V} = TS + \sum_j \mu_j n_j = H(S, p, n_j)$$

$$dH = T dS + \mathcal{V} dp + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$F = E - TS = -p\mathcal{V} + \sum_j \mu_j n_j$$

$$dF = -S dT - p d\mathcal{V} + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$G = E - TS + p\mathcal{V} = \sum_j \mu_j n_j = G(T, p, n_j)$$

$$dG = -S dT + \mathcal{V} dp + \sum_j \mu_j dn_j$$

Les fonctions thermodynamiques des mélanges ne sont pas déduisibles généralement des fonctions thermodynamiques des corps purs. Ainsi μ_j potentiel chimique de j dans ce mélange est différent du potentiel thermodynamique μ_j^\bullet du corps pur j (le μ du corps pur j).

3.2 Grandeurs molaires partielles

Pour exprimer les lois d'état, en l'absence de la donnée d'une loi énergétique fondamentale $E(S, \mathcal{V}, n_j)$ ou $H(S, p, n_j)$, etc., on a souvent recours aux grandeurs molaires partielles.

Si Φ est une fonction thermodynamique, les grandeurs molaires partielles de cette grandeur extensive seront :

$$\bar{\varphi}_j = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}\bar{G}_j &= \mu_j \\ \bar{S}_j &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} = - \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{p, n_i} \\ \bar{\mathcal{V}}_j &= \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p} \right)_{T, n_i}\end{aligned}$$

D'après la formule de Gibbs, on trouve :

$$\begin{aligned}\bar{E}_j &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} = T \bar{S}_j - p \bar{\mathcal{V}}_j + \mu_j \\ \bar{H}_j &= T \bar{S}_j + \mu_j \\ \bar{F}_j &= -p \bar{\mathcal{V}}_j + \mu_j\end{aligned}$$

Posons dans le cas général :

$$\varphi_j = n_j \bar{\varphi}_j$$

La grandeur extensive $\varphi(T, p, n_j)$ est homogène du premier degré par rapport aux n_j . Il s'en suit que :

$$\varphi = \sum_j n_j \bar{\varphi}_j = \sum_j \varphi_j$$

Ce résultat est valable pour $E, S, \mathcal{V} \dots$ et :

$$\begin{aligned}S &= \sum_j n_j \bar{S}_j = \sum_j S_j \\ \mathcal{V} &= \sum_j n_j \bar{\mathcal{V}}_j = \sum_j \mathcal{V}_j \\ E &= \sum_j n_j \bar{E}_j = \sum_j E_j\end{aligned}$$

et l'on a :

$$\begin{aligned}E_j &= T S_j - p \mathcal{V}_j + \mu_j n_j \\ H_j &= T S_j + \mu_j n_j \\ F_j &= -p \mathcal{V}_j + \mu_j n_j\end{aligned}$$

Tout se passe donc, au premier abord, comme si chaque espèce j constituait un sous-système caractérisé par son énergie interne E_j et ses variables S_j, \mathcal{V}_j et n_j .

Pour qu'il en soit ainsi réellement, il faudrait de plus que la relation de Gibbs soit vérifiée pour chaque sous-système, c'est-à-dire que :

$$dE_j = T dS_j - p d\mathcal{V}_j + \mu_j dn_j$$

or il n'en est rien en général. En effet :

$$\begin{aligned} dE_j &= T dS_j - p d\mathcal{V}_j + \mu_j dn_j + S_j dT - \mathcal{V}_j dp + n_j d\mu_j \\ &= T dS_j - p d\mathcal{V}_j + \mu_j dn_j + n_j (\bar{S}_j dT - \bar{\mathcal{V}}_j dp + d\mu_j) \end{aligned}$$

soit :

$$dE_j = T dS_j - p d\mathcal{V}_j + \mu_j dn_j + n_j \sum_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{k \neq i}} dn_i$$

Il faudrait donc, pour que l'assertion précédente soit vérifiée, que :

$$\sum_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{k \neq i}} dn_i = 0$$

ce qui n'est pas vrai dans la plupart des cas.

Les résultats se simplifient cependant avec les mélanges idéaux.

3.3 Mélange idéal

Soit le potentiel thermodynamique molaire du corps μ_j^* pur. On a $\mu_j^* = \mu_j^*(T, p)$ Posons $X_j = n_j/n$, fraction molaire de j , $n = \sum_j n_j$. Un mélange est idéal si :

$$\mu_j = \mu_j^* + \mathcal{R}T \text{Log} X_j$$

On trouve alors :

$$\bar{S}_j = - \frac{\partial \mu_j}{\partial T} = - \frac{\partial \mu_j^*}{\partial T} + \mathcal{R} \text{Log} X_j$$

Où

$$\bar{S}_j = \bar{S}_j^* + \mathcal{R} \text{Log} X_j$$

De même :

$$\bar{\mathcal{V}}_j = - \frac{\partial \mu_j}{\partial p} = - \frac{\partial \mu_j^*}{\partial p}$$

soit :

$$\bar{\mathcal{V}}_j = \bar{\mathcal{V}}_j^*$$

Ainsi, les volumes molaires partiels des espèces j sont inchangés par rapport aux constituants à l'état pur. De même :

$$\begin{aligned} \bar{E}_j &= T \bar{S}_j - p \bar{\mathcal{V}}_j + \mu_j = T \bar{S}_j^* - p \bar{\mathcal{V}}_j^* + \mu_j^* = \bar{E}_j^* \\ \bar{H}_j &= T \bar{S}_j + \mu_j = T \bar{S}_j^* + \mu_j^* = \bar{H}_j^* \end{aligned}$$

3.4 Grandeurs de mélange

On appelle grandeur de mélange associée à la grandeur φ la quantité

$$\Delta\varphi_m = \varphi - \sum_j \bar{\varphi}_j^\bullet n_j$$

Pour un mélange idéal :

$$\Delta G_m = \sum_j n_j \mathcal{R} T \text{Log} X_j, \quad \Delta S_m = \mathcal{R} \sum_j n_j \text{Log} X_j$$

$$\Delta \mathcal{V}_m = 0, \quad \Delta E_m = 0, \quad \Delta H_m = 0$$

3.5 Activité

On appelle activité de l'espèce j dans le mélange, la quantité a_j telle que :

$$\mu_j = \mu_j^\bullet + \mathcal{R} T \text{Log} a_j$$

Pour un mélange idéal :

$$a_j = X_j$$

Omis le cas général :

$$\Delta G_m = \mathcal{R} T \sum_j n_j \text{Log} a_j$$

3.6 Mélange idéal de gaz parfaits

Pour un gaz parfait

$$\mu = \mu^0(T) + \mathcal{R} T \text{Log} \frac{p}{p_0}$$

$$\mu_j^\bullet = \mu_j^0(T) + \mathcal{R} T \text{Log} p / p_0$$

donc :

$$\mu_j = \mu_j^\bullet + \mathcal{R} T \text{Log} X_j = \mu_j^0(T) + \mathcal{R} T \text{Log} p X_j / p_0$$

On appelle pression partielle la quantité :

$$p_j = p X_j$$

Il découle de cette définition que :

$$p = \sum_j p_j \quad (\text{loi de Dalton})$$

$$\mu_j = \mu_j^0(T) + \mathcal{R} T \text{Log} p_j / p_0 = \mu_j(T, p_j)$$

Soit :

$$G_j = n_j \mu_j = n_j (\mu_j^0(T) + \mathcal{R} T \text{Log} p_j / p_0) = G_j(T, p_j)$$

$$dG_j = n_j \left(\frac{d\mu_j^0}{dT} + \mathcal{R} \text{Log} p_j / p_0 \right) dT + n_j \frac{\mathcal{R} T}{p_j} dp_j + \mu_j dn_j$$

soit encore :

$$dG_j = S_j dT + V dp + \mu_j dn_j$$

Rappelons que :

$$G_j = G_j(T, p_j, n_j) = \mu_j n_j.$$

On voit donc que le formalisme utilisé pour les systèmes simples sera valable pour le constituant j à condition de considérer que celui-ci occupe, dans le mélange, le volume total \mathcal{V} à la pression partielle p et à la température T .

Les relations classiques sont donc valables, en particulier :

$$E_j = TS_j - p_j \mathcal{V} + \mu_j n_j = E_j(S_j, \mathcal{V}, n_j)$$

$$dE_j = T dS_j - p_j d\mathcal{V} + \mu_j dn_j \quad (\text{Gibbs})$$

$$0 = S_j dT - \mathcal{V} dp_j + n_j d\mu_j \quad (\text{Gibbs - Duhem})$$

Le système total (mélange) peut ici être considéré connue la somme de N sous-systèmes dont les propriétés sont additives.

$$E = \sum_j E_j, S = \sum_j S_j$$

3.7 Mélange de gaz réels

Pour une mole de gaz réel obéissant à la relation du viriel limitée au coefficient B , on a :

$$\mu = \mathcal{R}T \text{Log } p/p_0 + Bp + \mu^0(T)$$

$$\bar{S} = -\frac{d\mu^0}{dT} - \mathcal{R} \text{Log } p/p_0 - p \frac{dB}{dT}$$

$$\bar{\mathcal{V}} = \frac{\mathcal{R}T}{p} + B$$

On peut montrer, à partir de la thermodynamique statistique que dans un mélange, et en tenant compte des interactions moléculaires du premier ordre :

$$G = \sum_j n_j \left(\mathcal{R}T \text{Log } p/p_0 + p \sum_{kl} B_{kl} X_k X_l + \mu_j^0 + \mathcal{R}T \text{Log } X_j \right)$$

ce qui conduit à l'expression suivante du potentiel chimique d'un mélange binaire :

$$\mu_j = \mu_j^\bullet + \mathcal{R}T \text{Log } X_j - p X_i^2 (B_{11} - 2B_{12} + B_{22}), \quad i \neq j$$

avec :

$$\mu_j^\bullet = \mu_j^0 + \mathcal{R}T \text{Log } p/p_0 + B_{jj} p$$

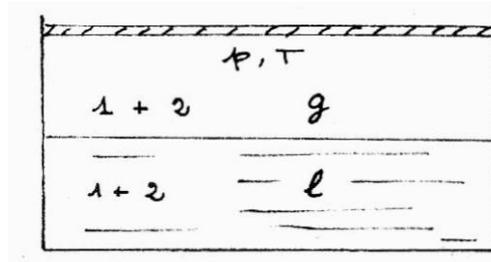
pour N espèces :

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \text{Log} \left(\frac{p}{p_0} X_i \right) + p \left(2 \sum_k B_{kj} X_k - \sum_{k,l} B_{kl} X_k X_l \right)$$

Les coefficients B_{ij} sont relatifs aux interactions entre molécules du type i et j , $B_{ij} = B_{ji}$.

On constate que le mélange est idéal, dans le cas binaire, pour $B_{12} = \frac{1}{2}(B_{11} + B_{22})$. Mais ce cas n'est appuyé par aucune justification expérimentale ou théorique. C'est donc une hypothèse tout à fait arbitraire.

3.8 Solution liquide



Soit un mélange de deux liquides en présence de leurs vapeurs constituant un mélange idéal de gaz parfaits à T donné.

$$G = \mu_1^g n_1^g + \mu_2^g n_2^g + \mu_1^l n_1^l + \mu_2^l n_2^l$$

$$n_1^g + n_1^l = n_1 = \text{Cte}, \quad n_2^g + n_2^l = n_2 = \text{Cte}$$

$$dG = -S dT + \mathcal{V} dp + (\mu_1^l - \mu_1^g) dn_1^l + (\mu_2^l - \mu_2^g) dn_2^l$$

Soit une évolution réversible à p et T constants, on a deux formes différentielles :

$$dQ = T dS, \quad dW = -p d\mathcal{V} \text{ (voir figure)}$$

$$\text{et } dE = T dS - p d\mathcal{V}, \quad \text{d'où } dG = -S dT + \mathcal{V} dp = 0.$$

Pour toute évolution réversible du système, à T et p constants, on a donc :

$$\mu_1^l = \mu_1^g \quad \text{ou} \quad \mu_1^l = (\mu_1^0)^g + \mathcal{R}T \text{Log } p_1 / p_0,$$

$$\mu_2^l = \mu_2^g \quad \text{ou} \quad \mu_2^l = (\mu_2^0)^g + \mathcal{R}T \text{Log } p_2 / p_0.$$

L'équilibre de chaque liquide pur avec sa vapeur dans les mêmes conditions de température est donné par :

$$\mu_1^{\bullet l} = \mu_1^{\bullet g} \quad \text{ou} \quad \mu_1^{\bullet l} = (\mu_1^0)^g + \mathcal{R}T \text{Log } p_1^{\bullet} / p_0$$

$$\mu_2^{\bullet l} = \mu_2^{\bullet g} \quad \text{ou} \quad \mu_2^{\bullet l} = (\mu_2^0)^g + \mathcal{R}T \text{Log } p_2^{\bullet} / p_0$$

(p_i^{\bullet} est la pression de vapeur saturante du corps i).

Par soustraction (les a_i sont les activités) :

$$\begin{aligned}\mu_1^\ell &= \mu_1^{\bullet\ell} = \mathcal{R}T \text{Log } p_1 / p_1^\bullet & a_1 &= p_1 / p_1^\bullet \\ \mu_2^\ell &= \mu_2^{\bullet\ell} = \mathcal{R}T \text{Log } p_2 / p_2^\bullet & a_2 &= p_2 / p_2^\bullet\end{aligned}$$

La signification physique des activités apparaît donc.

La connaissance des fonctions $a_i(p, T, n_j)$ ainsi que des $\mu_i^{\bullet\ell}(T)$ constitue l'ensemble des équations d'état de la solution et on a :

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + \mathcal{R}T \text{Log } a_i$$

• Solution idéale $a_i = p_i / p_i^\bullet = X_i^\ell$ loi de Raoult

$$\mu_i^\ell = \mu_i^{\bullet\ell} + \mathcal{R}T \text{Log } X_i^\ell$$

Souvent, l'un des constituants d'une solution vérifie la loi de Raoult, mais pas nécessairement l'autre. Comment déterminer a_2 connaissant $a_1 = X_1$?

Gibbs-Duhem :

$$\begin{aligned}n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 &= 0 & \text{à } p \text{ et } T \text{ donnés.} \\ X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 &= 0 \\ X_1 \mathcal{R}T \frac{dX_1}{X_1} + X_2 \mathcal{R}T \frac{da_2}{a_2} &= 0\end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}dX_1 + dX_2 &= 0 \\ \frac{da_2}{a_2} &= \frac{dX_2}{X_2} \Rightarrow \text{Log } a_2 = \text{Log } X_2 + f(T, p)\end{aligned}$$

On pose :

$$a_2 = \frac{p_2}{p_2^\bullet} = \frac{b(T, p)}{p_2^\bullet} X_2$$

si $b(p, T) = \text{Cte}$, c'est la loi de Henry.

4. Mélange réactif

4.1 Il a été souligné au paragraphe 3 que les lois d'état précédentes n'impliquaient pas que le système étudié (le mélange) soit obligatoirement à l'équilibre. Chaque constituant j , dont le potentiel chimique est fonction

de T , p , n_j , mais peut dépendre aussi des n_i avec $i \neq j$, est considéré comme un sous-système en équilibre à tout instant, mais il n'y a pas forcément équilibre mutuel entre les sous-systèmes.

Le système est un mélange homogène à propriétés thermodynamiques uniformes. Il en est ainsi également pour chaque constituant assimilable à un sous-système ouvert dès que nous admettons la possibilité de réactions chimiques.

On a vu que dans tous les cas, la production d'entropie était :

$$\delta_i S = -\frac{1}{T} \sum_j \mu_j \delta n_j \geq 0,$$

au cours d'une telle transformation infinitésimale.

Dans une réaction chimique unique, de coefficients stoechiométriques algébriques ν_j , en l'absence de diffusion (ce qui est le cas pour un système homogène fermé à propriétés uniformes) on a :

$$dn_j = \nu_j d\xi$$

où ξ est le degré d'avancement de la réaction.

La production d'entropie devient :

$$\delta_i S = -\frac{\delta \xi}{T} \sum_j \nu_j \mu_j$$

On appelle affinité chimique A la quantité :

$$A = -\sum_j \nu_j \mu_j$$

Ainsi :

$$\delta_i S = \frac{A}{T} \delta \xi \geq 0$$

le signe égal correspondant à l'équilibre du mélange.

Deux cas d'équilibre sont envisageables.

1) $\delta \xi = 0$, le mélange est figé, c'est-à-dire que ses concentrations n'évoluent pas, la réaction chimique n'a pas lieu ou est inhibée complètement.

2) les concentrations peuvent évoluer au cours de la transformation réversible et l'on a alors : $A = 0$, équilibre chimique.

Hors ces deux cas l'équilibre n'est pas réalisé, la transformation est irréversible chimiquement et :

$$\delta_i S = \frac{A}{T} \delta \xi > 0$$

Ces résultats se reflètent bien entendu sur la formule de Gibbs. On a en effet :

$$dE = T dS - p d\mathcal{V} + \sum_j \mu_j n_j,$$

$$dE = T dS - p d\mathcal{V} - A d\xi$$

Le mélange est à l'équilibre ou en cours de transformation réversible si :

$$A d\xi=0$$

on retrouve alors l'expression du second principe appliqué aux transformations réversibles :

$$dE= dQ+dW= TdS- p dV$$

Dans les autres cas, au cours d'une transformation chimiquement irréversible :

$$\delta E= \delta Q+\delta W= T(\delta S-\delta_i S)- p\delta V$$

le terme $T\delta_i S$ étant égal à $A d\xi= - \sum_j \mu_j \delta n_j$.

4.2 Equilibre chimique dans un mélange de gaz parfaits

On sait que :

$$\mu_j = \mu_j^0 + \mathcal{R}T \text{Log } p_j / p_0$$

où μ_j^0 est une fonction de la température seule.

L'affinité chimique d'une réaction donnée sera :

$$A = - \sum_j \alpha_j \left(\mu_j^0 + \mathcal{R}T \text{Log } p_j / p_0 \right)$$

ou encore :

$$A = - \sum_j \alpha_j \left(\mu_j^0 + \mathcal{R}T \text{Log } \frac{\mathcal{R}T}{p_0} + \mathcal{R}T \text{Log } C_j \right)$$

puisque

$$p_j = C_j \mathcal{R}T$$

En posant :

$$\text{Log } K_C = - \frac{1}{\mathcal{R}T} \sum_j \nu_j \left(\mu_j^0 + \mathcal{R}T \text{Log } \frac{\mathcal{R}T}{p_0} \right),$$

on obtient donc :

$$\prod_{j=1}^N C_j^{\nu_j} = K_C(T)$$

On appelle constante d'équilibre des concentrations cette fonction $K_C(T)$.

Ce résultat a été obtenu pour une réaction chimique donnée du mélange.

4.3 Mélange de gaz parfaits en équilibre chimique

Supposons que toutes les espèces du mélange puissent être obtenues à partir d'un certain nombre d'espèces de base contenues dans le mélange :

$$\mathcal{E}_i = \sum_{l=1}^L \beta_{li} \mathcal{A}_l, \quad i = L+1, \dots, N$$

Les équations de conservation des espèces de base sont :

$$n_l + \sum_{i=L+1}^N \beta_{li} n_i = n_l^0, \quad l = 1, \dots, L$$

de sorte que les n_i , $i = L+1, \dots, N$ forment un système de degrés d'avancement et les affinités des réactions de formation sont alors :

$$\begin{aligned} A_i &= \mu_i - \sum_{l=1}^L \beta_{li} \mu_l, \quad i = L+1, \dots, N \\ -A_i &= -\mu_i^0 + \sum_{l=1}^L \beta_{li} \mu_l^0 + \mathcal{RT} \left(\sum_{l=1}^L \beta_{li} - 1 \right) \text{Log} \frac{\mathcal{RT}}{p_0} \\ &+ \mathcal{RT} \text{Log} \left(\prod_l C_l / C_i \right) \end{aligned}$$

En posant :

$$\text{Log} K_{Ci} = \frac{1}{\mathcal{RT}} \left[\sum_{l=1}^L \beta_{li} \mu_l^0 - \mu_i^0 + \mathcal{RT} \left(\sum_{l=1}^L \beta_{li} - 1 \right) \text{Log} \frac{\mathcal{RT}}{p_0} \right]$$

on obtient :

$$\prod_l C_l / C_i = K_{Ci} e^{\frac{A_i}{\mathcal{RT}}}, \quad i = L+1, \dots, N$$

A l'équilibre les A_i sont nuls et on trouve :

$$\prod_l C_l / C_i = K_{Ci}, \quad i = L+1, \dots, N$$

On résout en tenant compte de la relation :

$$\rho n_i = C_i$$

4.4 Mélange multiréactif quelconque

Le nombre de réactions, K , est fixé et les degrés d'avancement sont :

$$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_K$$

On a alors K affinités chimiques, nulles à l'équilibre.

Ces réactions ne sont pas forcément indépendantes, c'est-à-dire que le rang de la matrice des α_{ir} peut être inférieur à K . Si tel est le cas, il faut choisir R relations indépendantes parmi les K présentes et définir ainsi R degrés d'avancement "réduits" :

$$\bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2, \dots, \bar{\xi}_K$$

4.5 Solutions réactives

Envisageons cette fois une solution réactive en équilibre avec sa vapeur à la température T et à la pression p .

On a pour chaque constituant :

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + \mathcal{R}T \text{Log } a_i$$

La production d'entropie due aux irréversibilités chimiques sera cette fois encore :

$$\delta_i S = -\frac{1}{T} \sum_j \mu_j \delta n_j$$

Si une seule réaction est présente, on pose :

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i, \quad \delta n_i = \nu_i \delta \xi$$

et on trouve encore :

$$\delta_i S = \frac{A}{T} \delta \xi$$

Cette fois :

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i^\bullet - \mathcal{R}T \text{Log } a_i^{\alpha_i}$$

En posant :

$$\text{Log } K_a = -\sum_i \nu_i \mu_i^\bullet$$

on trouve :

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K_a e^{-\frac{A}{\mathcal{R}T}}$$

et à l'équilibre :

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = K_a(p, T)$$

4.6 Extension aux mélanges hors d'équilibre

Les résultats obtenus permettent d'envisager des cas où les affinités chimiques ne sont pas nulles.

Le taux de production d'entropie d'un mélange monoréactif sera par exemple :

$$\dot{\delta}_i S = \frac{A}{T} \dot{\xi}$$

La cinétique chimique permet d'exprimer $\dot{\xi}$ en fonction des paramètres d'état, donc de déterminer l'évolution du mélange au cours du temps.

5. Tension superficielle

L'interface liquide-vapeur peut, en première approximation, être considérée comme un milieu bidimensionnel autonome caractérisable par des propriétés thermodynamiques analogues à celles des milieux tridimensionnels.

Ainsi, on peut écrire, pour une mole occupant la surface d'aire $\bar{\Sigma}$ avec la tension superficielle σ :

$$\hat{E} = T \hat{S} + \sigma \bar{\Sigma} + \hat{\mu} = \hat{E}(\hat{S}, \bar{\Sigma})$$

la température étant T. On obtient :

$$d\hat{E} = T d\hat{S} + \sigma d\bar{\Sigma} \quad (\text{Gibbs})$$

$$0 = \hat{S} dT + \bar{\Sigma} d\sigma + d\hat{\mu} \quad (\text{Gibbs-Duhem})$$

Pour l'interface liquide-vapeur, on admet généralement que la tension superficielle est une fonction de la température seule. On pose donc $\sigma = \sigma(T)$

Les propriétés thermodynamiques usuelles se déduisent aisément en utilisant l'énergie libre interfaciale \hat{F} . On a pour une mole :

$$\hat{F} = \hat{E} - T \hat{S} = \sigma \bar{\Sigma} + \hat{\mu} = \hat{F}(T, \bar{\Sigma})$$

$$d\hat{F} = -\hat{S} dT + \sigma d\bar{\Sigma}$$

donc :

$$-\frac{\partial \hat{S}}{\partial \bar{\Sigma}} = \frac{d\sigma}{dT}$$

σ est fonction de T seul. Généralement $d\sigma/dT$ est négatif. On déduit de cette relation :

$$\hat{S} = -\frac{d\sigma}{dT} \bar{\Sigma} + \hat{S}^0(T)$$

Ainsi :

$$d\hat{F} = \left(\frac{d\sigma}{dT} \bar{\Sigma} - \hat{S}^0 \right) dT + \sigma d\bar{\Sigma}$$

$$\hat{F} = \hat{F}_0^0 + \sigma \bar{\Sigma} - \int_{T_0}^T \hat{S}^0 dT, \quad \hat{F}_0^0 = Cte$$

Soit, en posant :

$$\hat{F}_0(T) = \hat{F}_0^0 - \int_{T_0}^T \hat{S}^0 dT$$

$$\hat{F} = \hat{F}^0 + \sigma \bar{\Sigma}$$

Il s'ensuit que, étant donnée la relation évidente :

$$\hat{\mu} = \hat{F} - \sigma \bar{\Sigma}$$

l'on a :

$$\hat{\mu} = \hat{F}^0$$

fonction de T seul.

L'énergie interne s'obtient en écrivant :

$$\hat{E} = \hat{F} + T\hat{S}$$

soit :

$$\hat{E} = \hat{F}^0 + \sigma \bar{\Sigma} + T \left(\hat{S}^0 - \frac{d\sigma}{dT} \bar{\Sigma} \right)$$

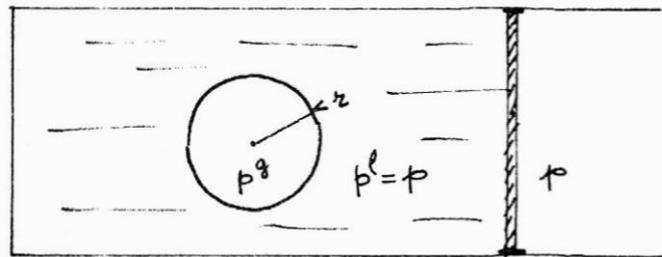
ou encore :

$$\hat{E} = \hat{E}^0 + \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \bar{\Sigma}$$

avec :

$$\hat{E}^0 = \hat{F}^0 + T\hat{S}^0 = \hat{F}_0^0 + T\hat{S}^0 - \int_{T_0}^T \hat{S}^0 dT$$

Considérons à titre d'exemple, une bulle de vapeur dans un liquide en apesanteur, soumis à la pression p avec la température T que l'on suppose être la même pour tout le système.



On a pour chacun des trois sous-systèmes :

$$dE^g = T dS^g - p dV^g + \mu^g dn^g$$

$$dE^l = T dS^l - p dV^l + \mu^l dn^l$$

$$d\hat{E} = T d\hat{S} + \sigma d\Sigma + \hat{\mu} d\hat{n}$$

et pour le système total on obtient :

$$E = E^g + E^l + \hat{E}, \quad S = S^g + S^l + \hat{S}, \quad \mathcal{V} = \mathcal{V}^g + \mathcal{V}^l, \quad n = n^g + n^l + \hat{n} = Cte$$

$$dE = T dS - p d\mathcal{V} + (p^l - p^g) d\mathcal{V}^g + \sigma d\Sigma + (\mu^g - \mu^l) dn^g + (\hat{\mu} - \mu^l) d\hat{n}$$

On a toujours, pour une transformation réversible :

$$dE = dQ + dW, \quad dQ = T dS, \quad dW = -p d\mathcal{V}$$

donc :

$$\delta E = T \delta S - p \delta \mathcal{V} - T \delta_i S$$

pour une transformation quelconque, le déplacement du piston étant réversible.

Il s'en suit que :

$$-T \delta_i S = (p^l - p^g) \delta \mathcal{V}^g + (\mu^g - \mu^l) \delta n^g + (\hat{\mu} - \mu^l) \delta \hat{n} + \sigma \delta \Sigma \leq 0$$

Comme :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{V}^g &= \frac{4}{3} \pi r^3, \quad \delta \mathcal{V}^g = 4\pi r^2 \delta r \\ \Sigma &= 4\pi r^2, \quad \delta \Sigma = 8\pi r \delta r \end{aligned} \right\} \delta \Sigma = \frac{2}{r} \delta \mathcal{V}^g \quad \text{et}$$

que n^g et \hat{n} peuvent être considérés comme des variables indépendantes, on obtient :

$$-T \delta_i S = \left(p^l - p^g + \frac{2\sigma}{r} \right) \delta \mathcal{V}^g + (\mu^g - \mu^l) \delta n^g + (\hat{\mu} - \mu^l) \delta \hat{n} \leq 0$$

A l'équilibre (c'est-à-dire au cours d'une transformation réversible) :

$$p^g = p^l + 2\sigma/r$$

$$\mu^g = \mu^l = \hat{\mu}$$

Exercice : Bulle de vapeur dans un liquide à la pression p et à la température T . Calculer la pression de vapeur saturante et la comparer à celle du liquide avec surface plane p^\bullet .

Solution :

$$p^l - p^g = 2\sigma/r$$

$$\mu^g = \mu^l$$

$$(\mu^0)^g + \mathcal{R}T \text{Log } p^g / p_0 + p \bar{\mathcal{V}}^l$$

Pour la surface plane :

$$(\mu^0)^g + \mathcal{R}T \text{Log } p^\bullet / p_0 = (\mu^0)^l + p^\bullet \bar{\mathcal{V}}^l$$

$$\mathcal{R}T \text{Log } p^g / p^\bullet = (p^l - p^\bullet) \bar{\mathcal{V}}^l$$

Or :

$$p^\ell - p^g = 2\sigma/r$$

$$\mathcal{R}T \text{Log } p^g / p^\bullet = \left(p^g - p^\bullet - \frac{2\sigma}{r} \right) \bar{V}^\ell$$

Lorsque r est petit :

$$\text{Log } p^g / p^\bullet \cong -\frac{2\sigma}{r} \frac{\bar{V}^\ell}{\mathcal{R}T} = -\frac{B}{r}$$

Exemple : eau 300 K

$$\text{Log } p^g / p^\bullet \cong -\frac{10^{-7}}{r}, \quad r \text{ cm}$$

La pression de vapeur diminue rapidement avec le rayon de la bulle, elle devient égale à zéro lorsque r est nul. Mais il faut tenir compte du fait que pour des rayons de l'ordre de grandeur des distances intermoléculaires du liquide, la tension superficielle elle-même dépend de r.

La pression du liquide $p^\ell = p$ est inférieure de $2\sigma/r$ à p^g .

Pour des rayons très petits, p peut atteindre des valeurs négatives à l'équilibre. Il sera donc nécessaire, dans le cas d'un liquide pur confiné, d'exercer des dépressions importantes si l'on veut faire apparaître une bulle de vapeur.

Remarque :

L'on aura affaire au problème inverse pour une goutte de liquide suspendue dans sa vapeur. Pour l'eau par exemple, on a alors :

$$\text{Log } p^g / p^\bullet \cong 10^{-7}/r, \text{ pour } r \text{ petit}$$

$$p^\ell - p^g = 2\sigma/r$$

La pression de vapeur, pour les petites gouttes, est très supérieure à la pression de vapeur saturante du liquide plan. La condensation est donc plus difficile s'il n'existe pas de surface liquide plane ou de courbure importante.

Le phénomène est instable. Pour une pression de vapeur donnée

$p^g > p^\bullet$, il existe un rayon d'équilibre r^* . Toute goutte de rayon inférieur à r^* tend à s'évaporer, toute goutte de rayon supérieur tend à croître.

CHAPITRE 2

PENOMENES DE TRANSFERT. CINETIQUE CHIMIQUE

1. Généralités sur les phénomènes irréversibles

L'irréversibilité n'est pas associée à la variation d'entropie entre deux états mais à la production d'entropie. On a en effet :

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S$$

Il y aura irréversibilité de la transformation si $\Delta_i S \geq 0$. Les systèmes les plus simples à étudier de ce point de vue sont les systèmes discrets. Ces systèmes sont constitués de sous-systèmes en équilibre individuel, mais en déséquilibre mutuel. Avec ces systèmes on peut utiliser les connaissances acquises sur les systèmes en équilibre. Nous verrons plus loin que des méthodes analogues sont appliquées en fait aux systèmes à variations spatiales continues grâce au principe de l'état d'équilibre local.

Examinons d'abord deux cas de systèmes discrets.

1. 1 Réaction chimique au proche équilibre

Dans un mélange homogène monoréactif, on a :

$$n_j = n_j^0 + \nu_j \xi$$

$$dE = T dS - p d\mathcal{V} - A d\xi$$

$$A = - \sum_{j=1}^N \nu_j \mu_j$$

L'énergie interne du système fermé à propriétés uniformes considéré apparaît comme une fonction des trois variables S , \mathcal{V} , ξ :

$$E = E(S, \mathcal{V}, \xi)$$

et l'on a :

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad -p = \frac{\partial E}{\partial \mathcal{V}}, \quad -A = \frac{\partial E}{\partial \xi}$$

Le taux de production d'entropie est :

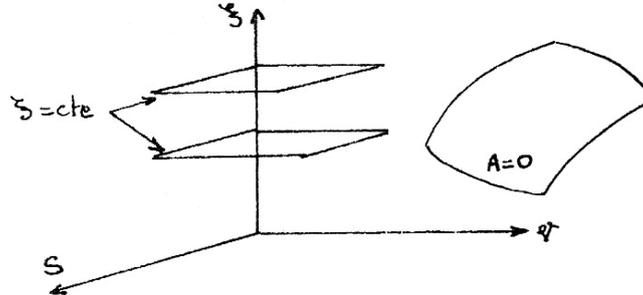
$$\delta_i \dot{S} = \frac{A}{T} \dot{\xi}$$

Deux cas limites apparaissent :

$\dot{\xi} = 0$ mélange figé

$A=0$ mélange à l'équilibre chimique

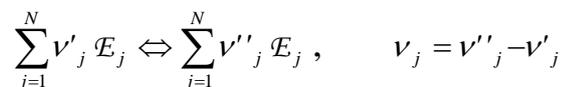
Dans l'espace des états à trois dimensions, les variétés U sont donc les surfaces : $X=Cte$ et $A=0$.



Tout déplacement d'un point sur l'une de ces surfaces désigne une transformation réversible (équilibre changeant). Il en est ainsi pour toute évolution à $\xi=Cte$. Dès que ξ varie, l'évolution n'est réversible que si le point représentatif est et reste sur la surface $A = 0$. A priori, tout point de cet espace apparaît donc connue un point d'équilibre. Mais les surfaces représentées ne sont pas que des lieux de points d'équilibre.

Les surfaces $\xi= Cte$ conduisent à une stratification horizontale. Si une évolution a lieu dans l'une de ces surfaces, cela signifie que la réaction chimique n'a pas lieu, le mélange est inerte et se comporte comme un système simple à l'équilibre. Seule $A=0$ correspond à une véritable évolution chimique. Généralement, tout point situé à l'extérieur de cette surface tendra à s'en rapprocher par réaction chimique du fait de la stabilité de l'équilibre et le phénomène correspondant sera irréversible.

Pour qu'une telle surface $A=0$ existe, il faut que la réaction et son opposé existent, ce que l'on écrit :



Le rapport A/T apparaît comme une force qui tend à faire évoluer le système vers l'équilibre chimique caractérisé par $A = 0$. L'évolution est, elle, caractérisée par un taux de production $\dot{\xi}$ qui sera positif si $A/T > 0$ et négatif dans le cas contraire. A l'équilibre chimique $\dot{\xi}$ est nul et aucune évolution n'a lieu à T et p (ou à S et ψ) constants. On dira que A/T est une force généralisée et que $\dot{\xi}$ est un flux généralisé. On traduit la relation de cause à effet ainsi invoquée en écrivant que $\dot{\xi}$ est une fonction de A/T . En proche équilibre

(au voisinage de la surface $A=0$) on peut effectuer un développement en série de Taylor de cette fonction. Si on limite ce développement à l'ordre 1 on obtient :

$$\dot{\xi} = L \frac{A}{T}$$

où L est appelé coefficient phénoménologique. Ce coefficient dépend de S, \mathcal{V}, ξ (ou de T, p, ξ) et est positif d'après le second principe.

Si l'évolution en proche équilibre a lieu en maintenant deux paramètres constants, par exemple E et \mathcal{V} (système isolé), on pourra écrire :

$$\frac{A}{T} \cong \left(\frac{\partial A/T}{\partial \xi} \right)_{E, \mathcal{V}} (\xi - \xi^e)$$

où ξ^e est la valeur d'équilibre correspondant à E et \mathcal{V} donnés. On a ainsi :

$$\dot{\xi} = L \left(\frac{\partial A/T}{\partial \xi} \right)_{E, \mathcal{V}} (\xi - \xi^e)$$

La quantité A intervient dans la relation de Gibbs écrite sous la forme :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} d\mathcal{V} + \frac{A}{T} d\xi$$

et apparaît comme la dérivée seconde :

$$\frac{A}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{E, \mathcal{V}}$$

Ainsi :

$$\left(\frac{\partial A/T}{\partial \xi} \right)_{E, \mathcal{V}} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right)_{E, \mathcal{V}}$$

On peut démontrer (stabilité de l'équilibre chimique) que $(\partial^2 S / \partial \xi^2)_{E, \mathcal{V}}$ est toujours négatif. De sorte que :

$$-L \left(\frac{\partial A/T}{\partial \xi} \right)_{E, \mathcal{V}} = \frac{1}{\tau}$$

apparaît comme l'inverse d'un temps τ , appelé temps chimique à S et \mathcal{V} constants. L'équation d'évolution devient :

$$\frac{d\xi}{dt} + \frac{\xi - \xi^e}{\tau} = 0$$

avec $\tau = \text{cte}$ et $\xi^e = \text{Cte}$.

Envisageons un cas plus complexe, celui où l'on n'a plus deux paramètres constants, mais où l'on peut prouver que l'on se trouve en proche équilibre à tout instant. Mais l'équilibre correspondant est un équilibre changeant. On trouvera encore des valeurs ξ^e et τ qui cette fois ci seront fonction du temps. Supposons pour simplifier que τ soit constant.

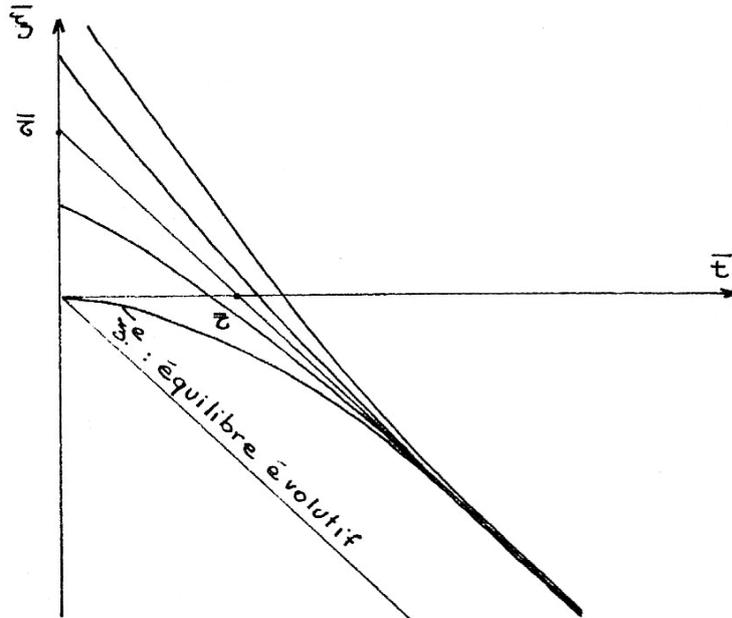
Exercice : Soit $\bar{\xi} = \xi/\xi_r$ et $\bar{t} = t/t_r$, ξ_r et t_r valeurs de référence, et que $\bar{\xi}^e(\bar{t}) = -\bar{t}$, déterminer les solutions de l'évolution en proche équilibre.

On a :

$$\frac{d\bar{\xi}}{d\bar{t}} + \frac{\bar{\xi} + \bar{t}}{\bar{\tau}} = 0$$

La solution est :

$$\bar{\xi} = C e^{-\frac{\bar{t}}{\bar{\tau}}} - \bar{t} + \bar{\tau}, \quad \tau \ll 1$$



Commentaire :

t_r apparaît comme un temps mécanique τ_m caractéristique de l'évolution des paramètres externes, $\tau_m = \left| \frac{dt}{d \text{Log } \mathcal{V}} \right|^e$ par exemple. On montre qu'en proche

équilibre le temps chimique τ est très petit devant τ_m ainsi choisi.

On constate que l'évolution se situe toujours hors d'équilibre et tend à se dérouler à une distance constante $\bar{\xi} - \bar{\xi}^e = \bar{\tau}$ de l'équilibre évolutif de référence.

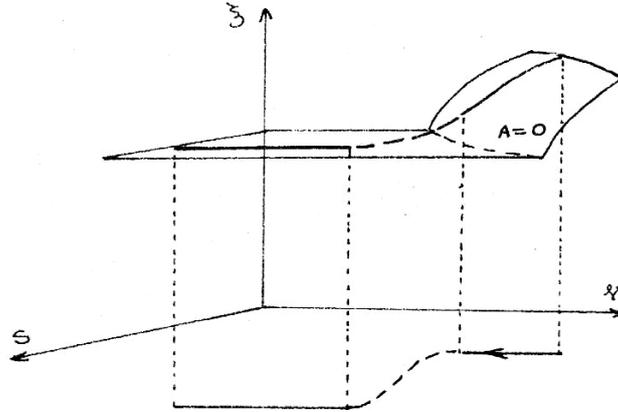
Il y a relaxation. La réaction chimique tend à rapprocher de l'équilibre chimique, mais l'évolution des paramètres externes ($\mathcal{V}(t)$ par exemple) tend à l'éloignement de l'équilibre.

On trouve des phénomènes analogues en appliquant le principe de l'état local dans les écoulements de tuyères de propulsion où la détente des gaz conduit

à un refroidissement. Il y a même alors éloignement de l'équilibre du fait du ralentissement des réactions par effet thermique ce qui conduit à augmenter le temps chimique τ .

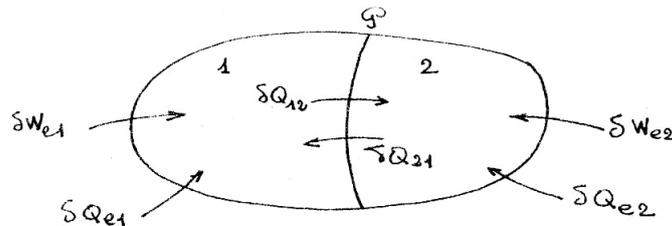
Généralement on compare le temps chimique τ au temps "mécanique" τ_m (pris comme temps de référence), afin d'évaluer l'écart à l'équilibre chimique. Le

rapport τ/τ_μ est le premier paramètre de Damkôhler D_I . Si D_I est petit devant l'unité, l'évolution a lieu en proche équilibre. Si $D_I \gg 1$, les réactions chimiques sont très lentes et l'évolution est figée chimiquement. Une évolution de ce type est représentée sur la figure suivante :



1.2 Echange thermique

Dans certaines situations, l'échange thermique entre deux milieux s'effectue comme si chacun de ces milieux était à température uniforme mais variable dans le temps. L'échange de chaleur se fait dans une zone de l'espace séparant les deux milieux et assimilable à une paroi \mathcal{P} non adiabatique (diathermane). On suppose généralement que les quantités accumulées dans le sous-système \mathcal{P} : énergie interne, masse, entropie..., sont infiniment petites. Cependant \mathcal{P} est le siège de l'échange de chaleur et de la production d'entropie. Soient deux milieux 1 et 2 en cours d'évolution réversible et la paroi fixe et indéformable.



Les principes de la thermodynamique nous donnent :

$$\delta E_1 = \delta Q_1 + \delta W_1 = \delta Q_{e1} + \delta Q_{21} + \delta W_{e1}$$

où δQ_{e1} et δW_{e1} sont les chaleur et travail élémentaires reçus réversiblement - par hypothèse - de l'extérieur par le sous-système 1, δQ_{21} est la chaleur reçue du système 2 à travers la paroi.

$$dE_2 = dQ_{e2} + dQ_{12} + dW_{e2}, \text{ donc :}$$

$$\delta E_{\varphi} = 0 = \delta Q_{21} + \delta Q_{12}$$

et au total :

$$\delta E = \delta E_1 + dE_2 + dE_{\varphi} = \delta Q_e + \delta W_e$$

avec :

$$\delta Q_e = \delta Q_{e1} + \delta Q_{e2}, \quad \delta W_e = \delta W_{e1} + \delta W_{e2}$$

Le second principe nous donne :

$$\delta S_1 = \frac{1}{T_1} (\delta Q_{e1} + \delta Q_{21}) \quad ((\text{transformation réversible}))$$

$$\delta S_2 = \frac{1}{T_2} (\delta Q_{e2} + \delta Q_{21}) \quad ((\text{transformation réversible}))$$

$$\delta S_{\varphi} = 0 = \frac{\delta Q_{21}}{T_1} + \frac{\delta Q_{12}}{T_1} + \delta_i S_{\varphi} \quad (\text{transformation quelconque})$$

Il s'en suit que :

$$\delta_i S_{\varphi} = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Pour le système total :

$$\delta S = \frac{\delta Q_{e1}}{T_1} + \frac{\delta Q_{e2}}{T_2} + \delta_i S$$

mais on a aussi :

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 + \delta S_{\varphi} = \frac{\delta Q_{e1} + \delta Q_{21}}{T_1} + \frac{\delta Q_{e2} + \delta Q_{12}}{T_2}$$

Il s'en suit que :

$$\delta_i S = \frac{\delta Q_{21}}{T_1} + \frac{\delta Q_{12}}{T_2} = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \delta_i S_{\varphi} \geq 0, \quad \delta Q = \delta Q_{12},$$

$$\begin{array}{ll} \delta Q = 0 & \text{paroi adiabatique} \\ T_1 = T_2 & \text{équilibre thermique} \end{array}$$

Hors de ces deux cas, on introduit un coefficient d'échange $h(T_1, T_2)$ tel que le flux thermique Q soit égal à :

$$\dot{Q} = -h(T_2 - T_1)$$

de sorte que :

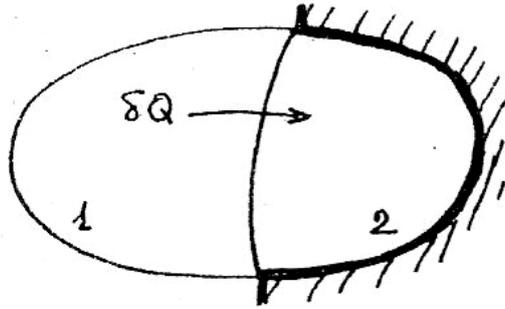
$$\dot{\delta}_i S = -\frac{h}{T_1 T_2} (T_2 - T_1)^2$$

Le coefficient h est évidemment positif.

Les évolutions réversibles sont aisément représentées graphiquement si les échanges thermiques de l'un des sous-systèmes, avec l'extérieur, sont impossibles. Prenons l'exemple simple où les milieux 1 et 2 sont indéformables et où le sous-système 2 est séparé de l'extérieur par une paroi adiabatique.

Supposons les capacités calorifiques C_1 et C_2 constantes, on a :

$$E_1 = C_1 T_1, \quad E_2 = C_2 T_2, \quad \delta Q = \delta Q_{12} = \delta E_2$$



On écrit alors :

$$dS = \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{1}{T_2} dE_2$$

ou encore :

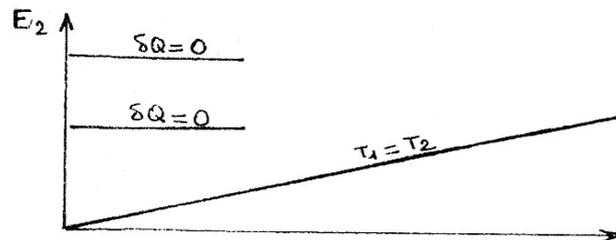
$$dS = \frac{1}{T_1} dE + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dE_2, \quad S = S(E, E_2)$$

E_2 apparaît comme un degré d'avancement des échanges thermiques entre les systèmes 1 et 2.

Les deux cas d'équilibre sont les suivants :

$\delta Q = 0,$	ou	$E_2 = \text{Cte},$	échanges figés
$T_1 = T_2$	ou	$\frac{E_2}{C_2} = \frac{E}{C_1 + C_2}$	équilibre thermique

et le diagramme suivant met en évidence les différentes situations ;



Hors d'équilibre, le coefficient d'échange permet d'écrire :

$$\frac{dE_2}{dt} + h \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \left(E_2 - \frac{C_2}{C_1 + C_2} E \right) = 0$$

et le coefficient :

$$h \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) = \tau^{-1}$$

apparaît comme l'inverse d'un temps de relaxation d'échange thermique. On voit que la situation est analogue, bien que plus simple, à celle de la réaction chimique. A l'équilibre thermique on a :

$$E_2^e = \frac{C_2}{C_1 + C_2} E$$

de sorte que :

$$\frac{dE_2}{dt} + \frac{E_2 - E_2^e}{\tau} = 0$$

E_2^e peut être fixe ou variable en fonction du temps suivant les cas.

Notons ici que les phénomènes irréversibles ne se présentent pas toujours d'une manière aussi simple. Il suffit de citer ici les phénomènes de frottement (le frottement sec en particulier) ou la plasticité pour s'en rendre compte. Cependant, la plupart des situations évoquées ici seront justifiables d'un traitement analogue.

2. Présentation des coefficients de transfert par la thermodynamique des processus irréversibles

Il s'agit de la généralisation des résultats précédents au cas de plusieurs phénomènes irréversibles simultanés et au cas des milieux continus.

Dans tous les cas où cette théorie s'applique, on peut écrire le taux de production d'entropie de l'unité de volume sous la forme

$$\dot{W}_s = j^S F^S + j^V \cdot F^V + j^T : F^T$$

où les F sont des forces généralisées (comme le rapport A/T ou le saut de $1/T$ à la traversée d'une paroi, ou encore un gradient de $1/T$, etc.) et les j des flux généralisés (production chimique, densité de flux de chaleur, etc.). Les exposants S, V, T signifient respectivement scalaire, vectoriel, tensoriel d'ordre deux. Ces quantités F ou j doivent former un système de variables indépendantes.

Le tableau suivant évoque les différents types de phénomènes.

		S	V		T
F	Rapport A/T	Extension en volume $\nabla \cdot \vec{\sigma}$	gradient ou saut thermique	gradient ou saut de potentiel chimique	partie non scalaire du tenseur des taux de déformation
\mathcal{J}	Production chimique $\vec{\mathcal{J}}$	Tension de viscosité de volume	flux de chaleur conductif	flux de diffusion	tenseur des contraintes visqueuses (déviateur)

Paradoxalement, on n'utilisera que très rarement cette théorie pour les irréversibilités chimiques. La cinétique chimique fournit généralement des expressions plus précises et non linéaires des taux de production $\dot{\zeta}$.

Nous n'envisagerons pas de phénomènes électromagnétiques.

Au cours d'une évolution réversible, \dot{W}_s ainsi que les flux et les forces sont nuls. En dehors de ce cas, les flux peuvent être considérés comme des fonctions des forces généralisées. Ces fonctions dépendent des paramètres d'état du système. Lorsque l'irréversibilité n'est pas trop forte, on définit des relations linéarisées entre flux et forces, dites relations phénoménologiques.

$$\begin{aligned} j^S &= L^{SS} F^S + L^{SV} F^V + L^{ST} F^T \\ j^V &= L^{VS} F^S + L^{VV} F^V + L^{VT} F^T \\ j^T &= L^{TS} F^S + L^{TV} F^V + L^{TT} F^T \end{aligned}$$

On démontre que les coefficients matriciels non diagonaux sont nuls. Il n'y a de relations qu'entre flux et forces généralisés de mêmes ordres tensoriels. D'autre part, on obtient des relations entre les composantes des coefficients matriciels. Ces relations, dites de réciprocité sont dues Onsager.

Parmi les flux intervenant dans les phénomènes de transport, il en est de trois sortes dans le cas des mélanges de fluides en écoulement :

- le flux de diffusion de l'espèce j , $\vec{j}_{Dj} = \rho_j \vec{V}_j$
- le flux thermique, $\vec{j}_E = \vec{q}$
- le flux de quantité de mouvement de viscosité, $\vec{j}_{m\vec{v}} = \vec{P} - p\vec{1}$

On voit qu'un couplage est possible entre flux de diffusion et flux thermique, qui sont de mêmes ordres tensoriels. Aucun couplage intrinsèque n'aura lieu entre ces flux et le flux de quantité de mouvement.

Les relations phénoménologiques les plus simples qui soient, en l'absence de couplages entre les phénomènes de transfert, sont :

$$\vec{J}_{D_j} = -\rho \mathcal{D} \overrightarrow{\text{grad}} Y_j \quad (\text{loi de Fick})$$

$$\vec{q} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (\text{loi de Fourier})$$

$$\vec{P} - p\vec{1} = -\mu \left(\nabla \otimes \vec{v} + \nabla \tilde{\otimes} \vec{v} \right) - \eta \nabla \cdot \vec{v} \vec{1} \quad (\text{loi de Newton})$$

\mathcal{D} est le coefficient de diffusion, λ le coefficient de conduction thermique, μ le coefficient de viscosité et k le coefficient de viscosité de volume tel que $k = \frac{2}{3}\mu + \eta$.

Remarques :

Il sera établi au chapitre suivant que dans le cas d'un fluide de pression thermodynamique p et dont le tenseur des pressions est \vec{P} , le taux de production d'entropie comprend le terme dissipatif (irréversible) :

$$-\frac{1}{T} (\vec{P} - p\vec{1}) : \nabla \otimes \vec{v}$$

Le tenseur $\nabla \otimes \vec{v}$ étant symétrique, on peut remplacer $\nabla \otimes \vec{v}$ par sa partie symétrique $\bar{D} = \frac{1}{2} \left(\nabla \otimes \vec{v} + \nabla \tilde{\otimes} \vec{v} \right)$. Si l'on veut mettre en évidence les parties scalaires de ces tenseurs, il faut les décomposer. Ainsi :

$$\bar{D} \equiv \frac{1}{2} \left(\nabla \otimes \vec{v} + \nabla \tilde{\otimes} \vec{v} - \frac{2}{3} \nabla \otimes \vec{v} \vec{1} \right) + \frac{1}{3} \nabla \otimes \vec{v} \vec{1}$$

$$\vec{P} - p\vec{1} = \bar{P} - \pi \vec{1} + (\pi - p)\vec{1}$$

avec :

$$\pi = \frac{1}{3} \text{tr} \bar{P}$$

de sorte que :

$$\text{tr} (\bar{P} - \pi \vec{1}) = 0$$

La quantité π est la pression normale moyenne. Le terme de viscosité de la production d'entropie devient donc :

$$-\frac{1}{2T} (\bar{P} - \pi \vec{1}) : \left(\nabla \otimes \vec{v} + \nabla \tilde{\otimes} \vec{v} - \frac{2}{3} \nabla \otimes \vec{v} \vec{1} \right) - \frac{1}{3T} (\pi - p) \nabla \otimes \vec{v}$$

On écrit donc les deux relations phénoménologiques :

$$\bar{P} - \pi \vec{1} = -\mu \left(\nabla \otimes \vec{v} + \nabla \tilde{\otimes} \vec{v} - \frac{2}{3} \nabla \otimes \vec{v} \vec{1} \right)$$

$$\pi - p = -k \nabla \otimes \vec{v}$$

De sorte qu'au total on retrouve la loi de Newton avec le coefficient η tel que :

$$k = \frac{2}{3}\mu + \eta, \text{ viscosité de volume.}$$

Pour la diffusion et le transfert de chaleur il existe des effets couplés de thermodiffusion. D'autre part, les flux \vec{j}_{D_j} ne sont pas indépendants puisque leur somme est nulle. En fait le terme de production d'entropie qui leur correspond fait intervenir non pas ∇Y_j , mais $\nabla\left(\frac{g_j}{T}\right)$ (qui dépend aussi du gradient de température et du gradient de pression. Le flux de chaleur \vec{q} comprend, quant à lui; le flux conductif et un flux de chaleur lié à la diffusion. Ces questions seront examinées plus loin.

Notons pour terminer que les relations phénoménologiques sont valables tant pour les systèmes continus que pour les systèmes discrets. Dans ce dernier cas, la loi de Fourier se ramène à la loi d'échange thermique du paragraphe 1.

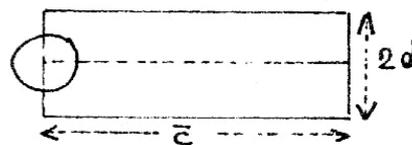
3. Présentation des coefficients de transfert par la théorie cinétique des gaz élémentaire (analogie de Reynolds).

La théorie cinétique des gaz élémentaire offre une première approximation de ces coefficients de transfert.

Chaque molécule, de diamètre d , a une sphère d'influence de rayon d . Le volume balayé par cette molécule, dont la vitesse est \bar{c} en moyenne (vitesse quadratique moyenne pour l'ensemble des espèces), est $\pi d^2 \bar{c}$ par unité de temps.

Le nombre total de molécules contenues dans l'unité de volume étant N , le nombre de collisions par unité de temps est donc, pour une molécule :

$$\nu_c = \pi d^2 \bar{c} N$$



et le libre parcours moyen ℓ est donc égal à :

$$\ell = \bar{c}/\nu_c = 1/\pi d^2 N$$

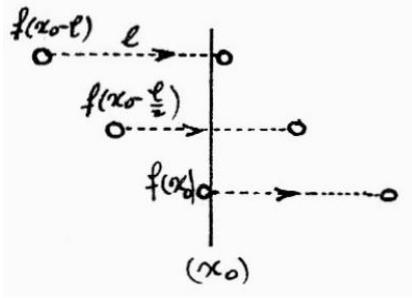
Fréquence de collision et libre parcours moyens ont été calculés en supposant les molécules immobiles dans le volume balayé. Si l'on tient compte du mouvement des molécules cibles, on obtient :

$$\ell = \bar{c}/\nu_c = 1/\sqrt{2} \pi d^2 N$$

Envisageons maintenant la densité de flux unitaire d'une propriété massique f à travers une surface d'abscisse t en supposant pour simplifier que le mouvement d'agitation moléculaire est parallèle à l'axe des x . Les molécules

provenant des $x < x_0$ transportent en moyenne la propriété massique

Ainsi le flux traversant la surface par unité d'aire sera proportionnel à :



$f(x_0 - \frac{\ell}{2})$. Seule une collision est susceptible de changer f . Les molécules de la face $x > x_0$ transportent $f(x_0 + \frac{\ell}{2})$ par unité de masse. Le débit moléculaire dans un sens comme dans l'autre est, en valeur absolue proportionnel à $N\bar{c}$.

$$J_F \propto M N \bar{c} \left[f\left(x_0 - \frac{\ell}{2}\right) - f\left(x_0 + \frac{\ell}{2}\right) \right]$$

dans le sens des x positifs. Ce résultat est valable pour un fluide au repos et une surface au repos également. Mais il convient aussi à un fluide en mouvement avec l'hypothèse de l'équilibre local pour chaque constituant, la surface suivant alors le mouvement de vitesse \vec{v} moyen.

On aura donc :

$$J_F = a_F M N \bar{c} \left[f\left(x_0 - \frac{\ell}{2}\right) - f\left(x_0 + \frac{\ell}{2}\right) \right]$$

En développant le second membre suivant les puissances de ℓ et en se limitant au premier ordre, il vient : $J_F = -a_F M N \bar{c} \ell \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x_0}$

ou encore, d'après l'expression de ℓ : $J_F = -a_F \frac{\bar{c} M}{\sqrt{2\pi} d^2} \frac{\partial f}{\partial x}$

La vitesse moyenne moléculaire est telle qu'à l'équilibre de translation (molécules monoatomiques) : $\frac{1}{2} M \bar{c}^2 = \frac{3}{2} k T$

donc : $\bar{c} = \sqrt{3rT}$, $r = \mathcal{R}/\mathcal{M} = k/M$.

On en déduit que : $J_F = -a_F \frac{M}{\pi d^2} \sqrt{\frac{3rT}{2}} \frac{\partial f}{\partial x}$

Appliquons ces relations successivement à la masse de l'espèce j , à l'énergie interne et à la quantité de mouvement, c'est-à-dire à :

$$f = \frac{M_j N_j}{MN} = Y_j, \quad f = c_v T, \quad f = \vec{v}$$

On obtient les relations, valables dans ces cas simples :

$$\begin{aligned}\vec{J}_{Dj} &= -a_D M N \bar{c} \ell \overrightarrow{\text{grad}} Y_j \\ \vec{q} &= -a_T M N \bar{c} \ell \overrightarrow{\text{grad}} T \\ \vec{P} - p\vec{1} &= -a_\mu M N \bar{c} \ell \overrightarrow{\text{grad}} \vec{v}\end{aligned}$$

Il s'en suit que les coefficients de transfert définis au paragraphe 2 pour la diffusion, la conduction thermique et la viscosité sont égaux à :

$$\mathcal{D} = a_D \bar{c} \ell, \quad \mu = a_\mu \rho \bar{c} \ell, \quad \lambda = a_T \rho \bar{c} \ell$$

Ainsi $\rho\mathcal{D}$, λ et μ sont proportionnels à \sqrt{T} .

Puisque $\rho = p/rT$, le coefficient de diffusion \mathcal{D} est, à pression donnée proportionnel à $T^{3/2}$.

Pour un gaz polyatomique, \bar{c} peut encore être considéré, en première approximation, proportionnel à \sqrt{T} .

Trois nombres sans dimension sont couramment utilisés pour comparer les effets précédents.

Le nombre de Prandtl $\text{Pr} = \mu C_p / \lambda = \gamma a_\mu / a_T$ avec $\gamma = C_p / C_v$.

Le rapport a_μ / a_T est pris égal à $2/5$, de sorte que pour les gaz monoatomiques, on trouve :

$$\text{Pr} = 2\gamma/5$$

Dans le cas des gaz polyatomiques, la relation d'Eucken nous donne :

$$\frac{\lambda}{\mu} = c_v + \frac{9}{4} \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}}$$

ce qui conduit à l'expression :

$$\text{Pr} = \frac{4\gamma}{9\gamma - 5}$$

Cette dernière relation s'applique également aux gaz monoatomiques pour lesquels on a $\gamma = 5/3$, on retrouve alors les résultats précédents

$$\text{Pr} = 2\gamma/5 = 2/3$$

Le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} = \frac{a_\mu}{a_D}$$

Ce nombre est sensible à la variation de la masse molaire :

$$Sc=0,145 (\mathcal{M})^{0,556}$$

c'est une relation empirique.

Le nombre de Lewis :

$$Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{a_T}{\gamma a_D}$$

On trouve donc :

$$Le \cong 0,03625 \frac{9\gamma - 5}{\gamma} \mathcal{M}^{0,556}$$

On constate que pour les gaz, ces nombres sans dimension sont de l'ordre de grandeur de l'unité.

Une estimation plus précise des coefficients de transfert nécessite une analyse de la dynamique des collisions. La théorie, qui ne sera pas exposée ici tient compte des déviations de trajectoires moléculaires sous l'effet du potentiel d'interaction. Elle implique la détermination des sections efficaces de collision et d'intégrales de collision intervenant dans l'équation de Boltzmann des gaz.

Dans le cas des liquides la théorie cinétique des gaz classique n'est plus valable car les distances entre molécules sont alors du même ordre de grandeur que les dimensions de ces molécules.

Les résultats, provenant des mesures expérimentales, montrent des différences sensibles avec ceux des gaz.

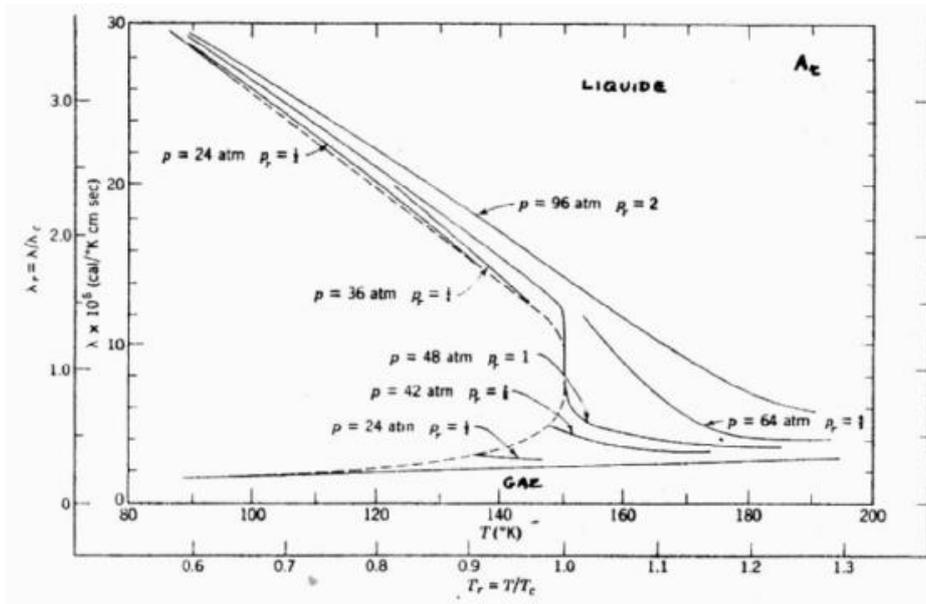
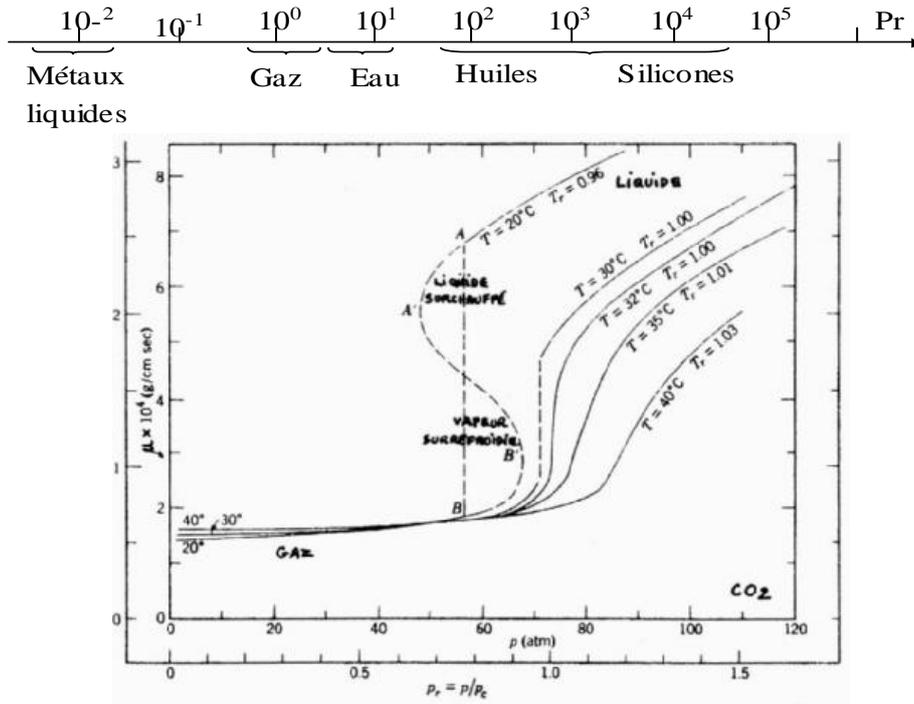
Les deux figures suivantes, tirées de "Molecular theory of gases and liquids" de Hirschfelder et al. montrent l'influence de la pression et de la température (rapportées à leurs valeurs critiques) sur la viscosité μ et la conductivité thermique λ du gaz carbonique et de l'argon respectivement.

Plusieurs théories ont été utilisées pour déterminer les coefficients de transfert des liquides et des gaz denses. Citons parmi celles-ci :

- le principe des états correspondants qui ne donne de résultats que pour la viscosité
- la théorie du complexe activé (Eyring) qui convient pour les écoulements plastiques, pour les liquides, mais pas pour les gaz,
- la théorie d'Enskog, extension de celle des gaz qui convient aux gaz réels
- la théorie cinétique rigoureuse, basée sur l'équation de Liouville, valable pour les gaz denses, mais très complexe, surtout dès que l'on a affaire à des mélanges.

On peut espérer que les méthodes utilisées pour décrire l'état liquide et la réactivité chimique en phase liquide, telles que celles basées sur l'équation de Langevin, apporteront des résultats intéressants pour les mélanges réactifs en présence de convection.

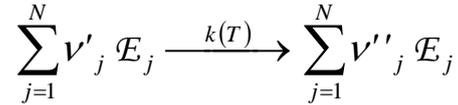
Les paramètres de similitude sont affectés sensiblement par les fortes interactions moléculaires existant dans les liquides. Le nombre de Prandtl, par exemple, peut varier considérablement, comme le montre la figure ci-dessous :



4. Eléments de cinétique chimique

Ne sont envisagés que les cas où le processus chimique peut être décomposé en un ensemble de réactions élémentaires. Les taux de production chimique sont supposés vérifier des expressions en polynômes des concentrations.

Un mélange comprenant N espèces chimiques désignées par l'indice j , une réaction chimique sera représentée par



avec $\nu''_j - \nu'_j = \nu_j$

Le taux de production des espèces en masse par unité de volume du mélange et par unité de temps sera

$$\dot{W}_j = \nu_j \mathcal{M}_j \dot{\zeta}$$

avec

$$\dot{\zeta} = k(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\nu'_i}$$

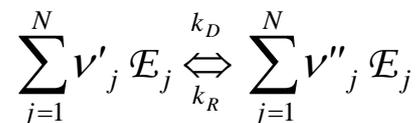
La vitesse spécifique de réaction $k(T)$ est généralement de la forme :

$$k(T) = B T^s \exp(-E_a / \mathcal{R} T)$$

où B et s sont des constantes, E_a l'énergie d'activation de la réaction. Une telle formule peut s'établir à l'aide de diverses théories : théorie du complexe activé (Eyring), théorie des collisions, etc. Les valeurs des constantes B , s et E_a sont tabulées dans de nombreux cas.

Une formulation aussi simple n'est valable que pour des réactions élémentaires. Aussi, une tâche importante consiste à déterminer les schémas réactifs et à faire apparaître ainsi l'ensemble des réactions élémentaires.

Si la réaction inverse a lieu également, on aura :



On écrira alors

$$\dot{W}_j = \nu_j \mathcal{M}_j (\dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R)$$

$$\dot{\zeta}_D = k_D(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\nu'_i}$$

$$\dot{\zeta}_R = k_R(T) \prod_{i=1}^N C_i^{\nu''_i}$$

On a donc

$$\dot{W}_j = \nu_j \mathcal{M}_j \dot{\zeta}$$

$$\dot{\zeta} = \dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R = \dot{\zeta}_R \left(\frac{\dot{\zeta}_D}{\dot{\zeta}_R} \right)$$

ou encore

$$\dot{\zeta} = \dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R = \dot{\zeta}_R \left(\frac{k_D}{k_R} \prod_i C_i^{-\nu_i} - 1 \right)$$

Nous avons établi en 1.4.2, que pour un mélange idéal de gaz

$$\prod_i C_i^{-\nu_i} = K_C(T) e^{-\frac{A}{\mathcal{R}T}}$$

si bien que : $\dot{\zeta} = \dot{\zeta}_R \left(\frac{k_D}{k_R K_C} e^{\frac{A}{\mathcal{R}T}} - 1 \right)$.

A l'équilibre chimique, on doit avoir $\dot{\zeta}_D \cong \dot{\zeta}_R$

et en même temps $A \cong 0$. Il s'en suit que

$$\frac{k_D}{k_R} = K_C(T)$$

Les vitesses spécifiques sont reliées par une équation thermodynamique simple. On en déduit que :

$$\dot{\zeta} = \dot{\zeta}_R \left(e^{\frac{A}{\mathcal{R}T}} - 1 \right)$$

On voit que la cinétique chimique permet d'exprimer $\dot{\zeta}$ en fonction des paramètres d'état, ce qui complète les résultats du chapitre 1.

En proche équilibre, la relation précédente peut être linéarisée en fonction de A. On obtient :

$$\dot{\zeta} = \dot{\zeta}_R \frac{A}{\mathcal{R}T}$$

Le taux de production d'entropie $\delta_i S = \frac{A}{T} \dot{\zeta} = \dot{\zeta}_R \left(e^{\frac{A}{\mathcal{R}T}} - 1 \right) \frac{A}{T}$

devient $\delta_i S = \frac{A}{T} \dot{\zeta} = \dot{\zeta}_R \frac{A^2}{\mathcal{R}T^2}$

et est bien entendu toujours positif.

Ce résultat est en adéquation avec la théorie classique des processus irréversibles linéarisés. L'affinité chimique peut être considérée comme une force généralisée et le taux de réaction " est un flux généralisé. Ce flux et cette force sont des scalaires. On écrit :

$$F^S = \frac{A}{T}, \quad j^S = \dot{\zeta}$$

$$\begin{aligned}\dot{\delta}_i S &= \dot{W}_S = J^S F^S \\ J^S &= L F^S\end{aligned}$$

avec :

$$L = \frac{\dot{\zeta}_R}{\mathcal{R}}$$

On constate qu'en proche équilibre, A/T et $\dot{\zeta}$ sont des infiniment petits du premier ordre, alors que $\dot{\delta}_i S$ est un infiniment petit du second ordre et pourra être considérée comme une quantité négligeable dans de nombreux cas. Nous venons au chapitre suivant, que la même remarque reste valable pour tous les phénomènes de transfert en proche équilibre.

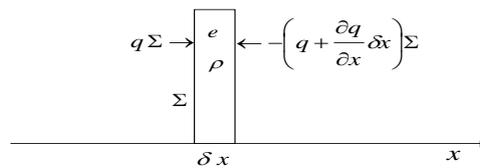
CHAPITRE 3

EQUATIONS DU BILAN DES ECOULEMENTS REACTIFS

Sont établies dans ce chapitre les équations du bilan des mélanges fluides continus. Ceux-ci posent différents problèmes qui seront examinés : passage de la description discrète à la description continue, expressions des flux et production d'entropie notamment. Ces dernières expressions seront introduites à la lumière des résultats obtenus pour les systèmes discrets et l'expression du flux d'entropie en présence de diffusion est établie. Enfin, d'autres bilans déterministes et probabilistes sont abordés.

1. Passage au continu : exemple du transfert thermique dans un milieu continu au repos.

C'est le premier exemple de système continu dont l'état thermodynamique ne soit pas homogène et qui ne soit pas formé d'une somme discrète de sous-systèmes. Pour simplifier supposons que le processus est unidimensionnel.



Le bilan d'énergie est :

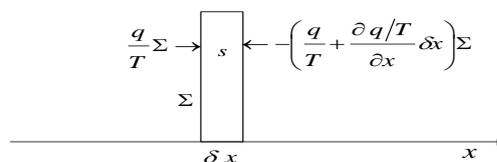
$$\rho \Sigma \delta x \frac{\partial e}{\partial t} = \left(q - \left(q + \frac{\partial q}{\partial x} \delta x \right) \right) \Sigma$$

en prenant pour l'énergie interne massique $e(x,t)$ une valeur moyenne dans la tranche d'épaisseur δx . La masse volumique ρ est supposée constante. La chaleur spécifique c est telle que $de = c dT$.

L'équation du bilan énergétique devient donc :

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0 \text{ ou } \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0$$

Le bilan d'entropie se détermine de manière.



$$\left(\rho \frac{\partial s}{\partial t} - \dot{W}_s \right) \Sigma \delta x = \left[\frac{q}{T} - \left(\frac{q}{T} + \frac{\partial(q/T)}{\partial x} \right) \delta x \right] \Sigma$$

Le taux de production d'entropie $\delta_t s$ de l'unité de volume est désigné par \dot{W}_s .
On obtient :

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial(q/T)}{\partial x} = \dot{W}_s$$

Chaque tranche d'épaisseur δx , aussi petite que l'on veut, est considérée comme un sous-système en équilibre. On obtient donc dans ce cas :

$$de = T ds \text{ ou } \frac{\partial e}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial t} \text{ (Gibbs)}$$

Cette relation permet d'éliminer s et e entre les bilans énergétique et entropique.
On obtient :

$$\dot{W}_s = q \frac{\partial(1/T)}{\partial x}$$

Cette relation fait apparaître le flux et la force généralisés, respectivement $J=q$ et $F = \frac{\partial(1/T)}{\partial x}$. Les principes de la thermodynamique donnent ici :

$$J = LF \text{ ou } q = L \frac{\partial(1/T)}{\partial x}$$

En posant $\lambda = L/T^2$, on retrouve la loi de Fourier :

$$q = -\lambda \partial T / \partial x$$

Le bilan d'énergie devient :

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0$$

Avec les hypothèses choisies on obtient, si λ est constant :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \text{ (équation de Fourier)}$$

Généralement on pose $\kappa = \lambda / \rho c$, diffusivité thermique, de sorte que :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

Enfin, le taux de production d'entropie devient :

$$\dot{W}_s = L \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial x} \right)^2$$

ou encore :

$$\dot{W}_s = \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2$$

Si $\partial T/\partial x$ est un infiniment petit du premier ordre, alors \dot{W}_s est un infiniment petit du second ordre tant que λ/T^2 est une quantité finie. Ces résultats sont généralisables aux processus tridimensionnels comme nous verrons dans un cas plus complexe au paragraphe 6.

2. Rappel sur les notions de dérivée particulaire et de déformation

Ces notions de dérivée particulaire et de déformation sont indispensables pour aborder ces milieux déformables en mouvement que sont les fluides. Soit une propriété $f(\vec{x}, t)$ d'une particule de milieu continu simple (c'est-à-dire à un seul constituant) ; on établit que sa dérivée temporelle, lorsque l'on suit cette particule dans son mouvement, est :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f$$

où \vec{v} est la vitesse de la particule. On appelle dérivée particulaire cette quantité df/dt .

Considérons maintenant un vecteur matériel élémentaire, de longueur aussi petite que l'on veut, d'extrémités \vec{x} et $\vec{x} + \delta\vec{x}$ à l'instant t . Ces extrémités, et donc le vecteur lui-même, sont transportés par le mouvement. On a :

$$\frac{d(\delta\vec{x})}{dt} = \vec{K} \cdot \delta\vec{x} \quad \text{avec} \quad \vec{K} = \vec{\nabla} \otimes \vec{v}$$

On démontre alors que l'élément de volume élémentaire $\delta\mathcal{V}$ vérifie :

$$\frac{d(\delta\mathcal{V})}{dt} = \text{tr}(\vec{K}) \delta\mathcal{V} = \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \delta\mathcal{V}$$

où $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}$ est le taux de dilatation en volume.

Le tenseur \vec{K} se décompose généralement en une partie symétrique $\vec{D} = \frac{1}{2}(\vec{K} + \vec{K}^{\tilde{}})$, tenseur des taux de déformation et une partie antisymétrique $\vec{\Omega} = \frac{1}{2}(\vec{K} - \vec{K}^{\tilde{}})$ tenseur des taux de rotation.

3. Bilan de masse de l'espèce j. Bilan de masse global

La méthode la plus rigoureuse pour établir le bilan de masse de l'espèce j donnée est de suivre son mouvement. Une surface de contrôle Σ_j , ayant une position arbitraire à l'instant initial et limitant un volume \mathcal{V}_j suit, par hypothèse le mouvement de vitesse $\vec{v}_j(\vec{x}, t)$ de l'espèce j . La dérivée particulaire associée à ce mouvement sera désignée par d_j/dt .

Seules les réactions chimiques sont susceptibles de modifier la masse de l'espèce j contenue dans le volume \mathcal{V}_j . Il en résulte l'équation de bilan suivante écrite sous forme intégrale :

$$\frac{d_j}{dt} \int_{\mathcal{V}_j} \rho_j dV = \int_{\mathcal{V}_j} \dot{W}_j d\mathcal{V}$$

La dérivation de l'intégrale implique le calcul de :

$$\frac{d_j(\rho_j d\mathcal{V})}{dt} = \frac{d_j \rho_j}{dt} d\mathcal{V} + \rho_j \frac{d(d\mathcal{V})}{dt}$$

D'après les résultats de paragraphe 2 :

$$\begin{aligned} \frac{d_j \rho_j}{dt} &= \frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \vec{v}_j \cdot \vec{\nabla} \rho_j \\ \frac{d_j(d\mathcal{V})}{dt} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_j d\mathcal{V} \end{aligned}$$

L'équation du bilan devient :

$$\int_{\mathcal{V}_j} \left(\frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \vec{v}_j \cdot \vec{\nabla} \rho_j + \rho_j \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_j - \dot{W}_j \right) d\mathcal{V} = 0$$

ou encore

$$\int_{\mathcal{V}_j} \left(\frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_j \vec{v}_j) - \dot{W}_j \right) d\mathcal{V} = 0$$

Le lemme fondamental de la mécanique des milieux continus permet de passer à l'équation de bilan locale. En effet, en vertu de ce lemme, si l'équation précédente est valable quelque soit le volume de contrôle initial de l'écoulement considéré et si les propriétés ρ_j, \vec{v}_j et \dot{W}_j et leurs dérivées premières sont continues, ce que nous admettons, la quantité sous le signe « somme » est identiquement nulle, d'où :

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_j \vec{v}_j) - \dot{W}_j = 0$$

Inversement, si (Σ) limite un volume de contrôle fixe (\mathcal{V}) , on obtient par intégration :

$$\frac{\partial \int_{\mathcal{V}} \rho_j d\mathcal{V}}{\partial t} + \int_{\Sigma} \rho_j \vec{v}_j \cdot \vec{n} d\Sigma = \int_{\mathcal{V}} \dot{W}_j d\mathcal{V}$$

On voit bien ici les différents termes du bilan du système ouvert que constitue le volume fixe (\mathcal{V}) : terme instationnaire, flux de masse $\vec{J}_j = \rho_j \vec{v}_j$ à travers l'unité d'aire de (Σ) , taux de production chimique.

Si on effectue une sommation des termes du bilan local (3.23) sur l'indice j , $j=1,2, \dots, N$, on obtient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0$$

avec $\rho = \sum_{j=1}^N \rho_j$, $\rho \vec{v} = \sum_{j=1}^N \rho_j \vec{v}_j$

La production de masse totale est évidemment nulle, de sorte que :

$$\sum_{j=1}^N \dot{W}_j = 0$$

On vérifie aisément que ce résultat est bien compatible avec les lois de la cinétique chimique données au chapitre 2. En effet :

$$\sum_j \dot{W}_j = \sum_{j,r} \nu_{jr} \mathcal{M}_j \dot{\zeta}_r = \sum_r \dot{\zeta}_r \sum_j \nu_{jr} \mathcal{M}_j$$

or : $\sum_j \nu_{jr} \mathcal{M}_j = 0$

exprime tout simplement la conservation de la masse au cours de la réaction r.

Le flux de diffusion \vec{J}_{Dj} est défini par :

$$\vec{J}_{Dj} = \rho_j \vec{V}_{Dj} = \rho_j (\vec{v}_j - \vec{v})$$

de sorte que l'équation de bilan local de l'espèce j devient :

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{Dj} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_j \vec{v}) = \dot{W}_j$$

En posant $Y_j = \rho_j / \rho$, fraction massique de l'espèce j, et en utilisant l'équation de conservation de la masse globale, on déduit :

$$\rho \frac{dY_j}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{Dj} = \dot{W}_j$$

où la dérivée particulaire d/dt est celle du mouvement barycentrique :

$$\frac{dY_j}{dt} = \frac{\partial Y_j}{\partial t} + \vec{v}_j \cdot \vec{\nabla} Y_j$$

4. Equation générale du bilan d'une propriété F

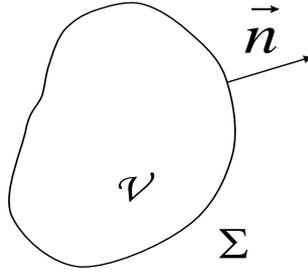
Le résultat obtenu pour la fraction massique Y_j , qui fait apparaître localement trois termes : dérivée particulaire en suivant le mouvement de vitesse \vec{v} , divergence du flux unitaire à travers une surface suivant ce même mouvement et taux de production, se généralise formellement à n'importe quelle propriété physique F .

Si F est une propriété physique extensive (masse, quantité de mouvement, énergie, ...) du fluide (plus généralement, du milieu continu), et f sa valeur par unité de masse, on a en suivant un volume (\mathcal{V}) dans son mouvement :

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho f d\mathcal{V} + \int_{\partial\mathcal{V}} \vec{J}_F \cdot \vec{n} dS = \int_{\mathcal{V}} \dot{W}_F d\mathcal{V}$$

où \vec{n} est la normale extérieure à la surface fermée ($\partial\mathcal{V}$) entourant le volume (\mathcal{V}) supposé connexe. On a :

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho f d\mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}} \frac{d(\rho f d\mathcal{V})}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \frac{d(\rho f)}{dt} d\mathcal{V} + \int_{\mathcal{V}} \rho f \frac{d(d\mathcal{V})}{dt}$$



Or, on sait que

$$\frac{d(d\mathcal{V})}{dt} = \vec{\nabla} \cdot \vec{v} d\mathcal{V}$$

donc :

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho f d\mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{d(\rho f)}{dt} + \rho f \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) d\mathcal{V}$$

En appliquant le théorème de Stokes-Ostrogradski, on a par ailleurs :

$$\int_{\partial\mathcal{V}} \vec{j}_F \cdot \vec{n} dS = \int_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_F d\mathcal{V}$$

L'équation de bilan locale s'écrit donc :

$$\frac{d(\rho f)}{dt} + \rho f \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_F = \dot{W}_F$$

On montre (lemme fondamental) que si la quantité sous le signe $\int_{\mathcal{V}}$ ne subit aucune discontinuité dans le volume (\mathcal{V}) et ceci quel que soit (\mathcal{V}) dans le champ de l'écoulement, cette quantité est identiquement nulle. L'équation de bilan locale s'écrit donc :

$$\frac{d(\rho f)}{dt} + \rho f \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_F = \dot{W}_F$$

Dans cette équation, on reconnaît le flux \vec{j}_F qui caractérise le transfert de F à travers un élément de surface dont on suit le mouvement (voir Chapitre 2) et le taux de production volumique de F .

En appliquant l'équation de conservation de la masse, on modifie l'équation locale du bilan de la propriété F qui devient :

$$\rho \frac{df}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_F = \dot{W}_F$$

Une autre forme de l'équation du bilan local est obtenue en introduisant le flux unitaire à travers une surface fixe :

$$\vec{J}_F = \vec{j}_F + \rho f \vec{v}$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial(\rho f)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_F = \dot{W}_F$$

En appliquant l'une ou l'autre de ces équations à la masse de l'espèce j , on retrouve bien entendu les résultats déjà acquis.

Remarquons qu'en utilisant la même méthode du bilan intégral avec une surface (Σ) limitant un volume (\mathcal{V}) qui suit le mouvement fictif d'un milieu continu de vitesse \vec{V} , on obtiendrait :

$$\frac{d_V(\rho f)}{dt} + \rho f \vec{\nabla} \cdot \vec{V} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{VF} = \dot{W}_F,$$

$$\text{avec } \frac{d_V}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla}, \quad \vec{J}_F = \vec{J}_{VF} + \rho f \vec{V}$$

5. Bilan de quantité de mouvement

A chaque espèce j on associe sa vitesse \vec{v}_j , son tenseur des pressions \vec{P}_j et une force extérieure \vec{f}_j par unité de masse. Nous donnerons seulement ici le résultat obtenu en sommant sur l'indice j :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{P} = \sum_j \rho_j \vec{f}_j$$

où \vec{P} est un tenseur des pressions global, symétrique.

5. Bilan de l'énergie

Le premier principe étendu aux systèmes en mouvement est, par unité de temps :

$$\frac{dE}{dt} + \frac{dK}{dt} = \mathcal{P} + Q$$

dE/dt et dK/dt sont les dérivées temporelles de l'énergie interne et de l'énergie cinétique du fluide contenu dans le volume (\mathcal{V}) que l'on suit dans son mouvement (à la vitesse barycentrique \vec{v} du mélange). \mathcal{P} et Q sont respectivement les puissances mécanique et la quantité de chaleur par unité de temps, apportées au même volume (\mathcal{V}).

Rappelons que pour la grandeur F on a :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho f d\mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{d(\rho f)}{dt} + \rho f \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) d\mathcal{V}$$

Compte tenu de la conservation de la masse globale on obtient :

$$\frac{dF}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \rho \frac{df}{dt} d\mathcal{V}$$

Appliqué à E et K ce résultat donne :

$$\frac{dK}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\int_{\mathcal{V}} \sum_j \rho_j \frac{v_j^2}{2} d\mathcal{V} \right) \cong \int_{\mathcal{V}} \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{v^2}{2} \right) d\mathcal{V}$$

puisque

$$\sum_j \rho_j v_j^2 = \sum_j \rho_j (\vec{v} + \vec{V}_j)^2 \cong \rho v^2$$

$$\frac{dE}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \rho \frac{de}{dt} d\mathcal{V}$$

En multipliant par \vec{v} les deux membres de l'équation de la quantité de mouvement on a : $\rho \vec{v} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{P} + \vec{v} \cdot \sum_j \rho_j \vec{f}_j$

Soit encore :

$$\frac{1}{2} \rho \frac{dv^2}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{v} \cdot \vec{P}) - \vec{\nabla} \otimes \vec{v} : \vec{P} + \sum_j \rho_j \vec{v}_j \cdot \vec{f}_j - \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \vec{f}_j$$

où :
$$\vec{\nabla} \otimes \vec{v} : \vec{P} = \left(\frac{\partial}{\partial x_\beta} V_\alpha \right) P_{\alpha\beta}$$

Donc :

$$\frac{dK}{dt} = - \int_{\partial\mathcal{V}} (\vec{v} \cdot \vec{P}) \cdot \vec{n} d\Sigma + \int_{\mathcal{V}} \sum_j \rho_j \vec{v}_j \cdot \vec{f}_j d\mathcal{V} + \int_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \otimes \vec{v} : \vec{P} d\mathcal{V} - \int_{\mathcal{V}} \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \vec{f}_j d\mathcal{V}$$

La puissance apportée au système est la puissance des efforts extérieurs :

$$\mathcal{P} = \int_{\partial\mathcal{V}} (\vec{v} \cdot \vec{P}) \cdot \vec{n} d\Sigma + \int_{\mathcal{V}} \sum_j \rho_j \vec{v}_j \cdot \vec{f}_j d\mathcal{V}$$

On définit la puissance des efforts intérieurs comme :

$$\mathcal{P}_i = \int_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \otimes \vec{v} : \vec{P} d\mathcal{V} - \int_{\mathcal{V}} \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \vec{f}_j d\mathcal{V}$$

On obtient alors le théorème de l'énergie cinétique :

$$\frac{dK}{dt} = \mathcal{P} + \mathcal{P}_i$$

Le premier principe devient :

$$\frac{dE}{dt} = Q - \mathcal{P}_i$$

Il reste à exprimer Q sous la forme :

$$Q = \int_{\mathcal{V}} r d\mathcal{V} - \int_{\partial\mathcal{V}} \vec{q} \cdot \vec{n} d\Sigma$$

en tenant compte également d'un apport d'énergie par unité de volume r .

Le bilan de l'énergie interne devient donc :

$$\int_{\mathcal{V}} \rho \frac{de}{dt} d\mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}} r d\mathcal{V} - \int_{\partial\mathcal{V}} \vec{q} \cdot \vec{n} d\Sigma - \int_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \otimes \vec{v} : \vec{P} d\mathcal{V} + \int_{\mathcal{V}} \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \vec{f}_j d\mathcal{V}$$

ou localement :
$$\rho \frac{de}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} = r - \vec{\nabla} \otimes \vec{v} : \vec{P} + \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \vec{f}_j$$

En décomposant le tenseur gradient de vitesse en sa partie symétrique et sa partie antisymétrique :

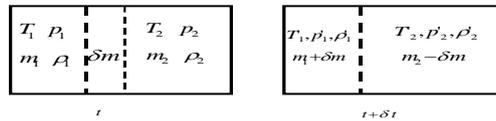
$$\vec{\nabla} \otimes \vec{v} = \vec{K} = \vec{D} + \vec{\Omega}, \quad \vec{D} = \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} \otimes \vec{v} + \vec{\nabla} \otimes \vec{v} \right)$$

Et compte tenu que \vec{P} est un tenseur symétrique :

$$\rho \frac{de}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} = r - \vec{D} : \vec{P} + \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \vec{f}_j$$

7. Flux et production d'entropie dans un système discret

Un récipient indéformable de volume (\mathcal{V}), limité par une paroi imperméable et adiabatique, est séparé en deux parties par une paroi fixe et poreuse. A l'instant initial le fluide (le même dans chaque compartiment) est, de part et d'autre de la paroi, dans un état d'équilibre différent. On étudie une petite transformation de ce système. Supposons qu'une petite masse élémentaire δm passe du compartiment 2 au compartiment 1 pendant le temps élémentaire δt . Considérons le système au temps $t + \delta t$ où les deux sous-systèmes ont pour masses respectives $(m_1 + \delta m)$ et $(m_2 - \delta m)$.



Le premier principe de la thermodynamique donne, pour chaque partie :

$$(m_1 + \delta m)(e_1 + \delta e_1) - (m_1 e_1 + \delta m e_2) = (p_2 / \rho_2) \delta m$$

$$(m_2 - \delta m)(e_2 + \delta e_2) - (m_2 - \delta m) e_2 = -(p_2 / \rho_2) \delta m$$

ou encore :

$$m_1 \delta e_1 + \delta m (e_1 - e_2) = (p_2 / \rho_2) \delta m$$

$$m_2 \delta e_2 \cong -(p_2 / \rho_2) \delta m$$

Au total :

$$\delta(m_1 e_1) + \delta(m_2 e_2) = 0$$

De même le second principe donne. Pour les variations d'entropie des sous-systèmes :

$$m_1 \delta s_1 + \delta m (s_1 - s_2), \quad m_2 \delta s_2.$$

Au total :

$$\delta_i S = m_1 \delta s_1 + m_2 \delta s_2 + \delta m (s_1 - s_2) \geq 0$$

La relation de Gibbs $\delta s = \frac{1}{T} \delta e + \frac{p}{T} \delta v$ et l'expression de s : $s = \frac{1}{T} e + \frac{p}{T} v - \frac{g}{T}$

fournissent:

$$\delta_i S = \frac{\delta(m_1 e_1)}{T_1} + \frac{\delta(m_2 e_2)}{T_2} + \delta m \left(\frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right)$$

du fait que les volumes de chaque compartiment sont invariables :

$$\delta(m_1 v_1) = m_1 \delta v_1 + v_1 \delta m = 0$$

$$\delta(m_2 v_2) = m_2 \delta v_2 - v_2 \delta m = 0$$

L'application du premier principe permet d'écrire :

$$\delta_i S = \delta(m_1 e_1) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \delta m \left(\frac{g_2}{T_2} - \frac{g_1}{T_1} \right)$$

On trouverait la même chose en écrivant directement pour chaque sous système ouvert :

$$\begin{aligned} \delta(m_1 e_1) + \delta(m_2 e_2) &= 0 \\ \delta_i S &= \delta(m_1 s_1) + \delta(m_2 s_2) \geq 0 \end{aligned}$$

Le flux d'énergie interne reçu par le sous-système i apparaît donc comme étant

$$q_i = \delta(\dot{m}_i e_i)$$

et le flux d'entropie correspondant est

$$\delta_e \dot{S}_i = \delta(\dot{m}_i s_i)$$

Le flux de volume est

$$\delta(\dot{m}_i v_i) = 0$$

On a :

$$\delta(m_i s_i) = m_i \left(\frac{\delta e_i}{T_i} + \frac{p_i}{T_i} \delta v_i \right) + \delta m_i \left(\frac{e_i}{T_i} + \frac{p_i}{T_i} v_i - \frac{g_i}{T_i} \right)$$

donc :

$$\delta_e \dot{S}_i = \frac{1}{T_i} \delta(\dot{m}_i e_i) - \frac{g_i}{T_i} \delta(\dot{m}_i)$$

ou encore, pour la partie 1 et en supprimant l'indice 1 :

$$\delta_e \dot{S} = \frac{1}{T} (q - g\dot{m})$$

où \dot{m} est le flux de masse.

En présence de plusieurs espèces chimiques, on trouvera :

$$\delta_e \dot{S} = \frac{1}{T} \left(q - \sum_j g_j \dot{m}_j \right)$$

où \dot{m}_j est le débit massique de l'espèce j à travers la paroi poreuse.

Le taux de production d'entropie sera :

$$\delta_i \dot{S} = -q \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_j \dot{m}_j \Delta \left(\frac{g_j}{T} \right) \quad \text{avec : } \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}, \quad \Delta \left(\frac{g_j}{T} \right) = \frac{g_{j2}}{T_2} - \frac{g_{j1}}{T_1}$$

Remarquons ici que le flux d'énergie interne :

$$q = \delta(\dot{me})$$

comprend une partie conductive et une partie due à la diffusion de masse à travers la paroi. D'autre part q et \dot{m}_j sont des flux entrants pour le sous système considéré.

La séparation entre conduction et convection d'énergie interne sera examinée au chapitre 5, où le taux de production d'entropie sera écrit sous une forme qui fait apparaître clairement les termes dus au saut de température (certains sont contenus dans $\Delta(g/T)$).

8. Bilan de l'entropie en milieu continu

Chaque élément de surface $d\Sigma$, qui suit le mouvement barycentrique de vitesse \vec{v} , est traversé par la quantité de chaleur \vec{q} et le flux de diffusion $j \vec{J}_{Dj}$ par unité d'aire et de temps. Le vecteur flux d'entropie correspondant est donc, par extension des résultats du paragraphe 7 :

$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} \left(\vec{q} - \sum_j g_j \vec{J}_{Dj} \right)$$

Remarque : En appliquant la relation de Gibbs :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_j g_j dm_j$$

aux flux, on pourrait aussi écrire formellement, comme le fait Napolitano [] :

$$\vec{J}_S = \frac{1}{T} \vec{J}_E + \frac{p}{T} \vec{J}_v - \frac{1}{T} \sum_j g_j \vec{J}_{Dj}$$

Le flux de volume \vec{j}_v étant nul, et \vec{j}_E étant égal à \vec{q} , on retrouve la formule précédente.

Nous avons admis également un apport volumique r d'énergie, de sorte que l'apport extérieur d'entropie au volume (\mathcal{V}) est :

$$\dot{S}_e = \int_{\mathcal{V}} \frac{r}{T} d\mathcal{V} - \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{1}{T} \left(\vec{q} - \sum_j g_j \vec{j}_{Dj} \right) \cdot \vec{n} d\Sigma$$

Le second principe nous indique que :

$$\dot{S} = \dot{S}_e + \dot{S}_i, \quad \dot{S}_i \geq 0$$

avec ici :

$$\dot{S} = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho s d\mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}} \rho \frac{ds}{dt} d\mathcal{V}$$

$$\dot{S}_i = \int_{\mathcal{V}} \dot{W}_s d\mathcal{V}$$

L'équation intégrale du bilan entropique set donc :

$$\int_{\mathcal{V}} \rho \frac{ds}{dt} d\mathcal{V} - \int_{\mathcal{V}} \frac{r}{T} d\mathcal{V} + \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{1}{T} \left(\vec{q} - \sum_j g_j \vec{j}_{Dj} \right) \cdot \vec{n} d\Sigma = \int_{\mathcal{V}} \dot{W}_s d\mathcal{V}$$

En utilisant le théorème de Stokes-Ostrogradski et le lemme fondamental on obtient l'équation locale :

$$\rho \frac{ds}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{1}{T} \left(\vec{q} - \sum_j g_j \vec{j}_{Dj} \right) \right] = \frac{r}{T} + \dot{W}_s$$

La relation de Gibbs s'applique aux dérivées particulières :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{de}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dv}{dt} - \sum_j \frac{g_j}{T} \frac{dY_j}{dt}, \quad (v=1/\rho)$$

En combinant ces deux dernières équations et en reportant les valeurs trouvées aux paragraphes précédents pour $\frac{de}{dt}$, $\frac{dv}{dt} = \frac{d(1/\rho)}{dt}$ et $\frac{dY_j}{dt}$, on obtient :

$$\begin{aligned} \dot{W}_s = & - \sum_j \frac{g_j}{T} \dot{W}_j - \frac{\pi - p}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_j \vec{j}_{Dj} \cdot \left(\vec{\nabla} \left(\frac{g_j}{T} \right) - \frac{\vec{f}_j}{T} \right) \\ & - \frac{1}{2T} \left(\vec{\nabla} \otimes \vec{v} + \vec{\nabla} \otimes \vec{v} - \frac{2}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \vec{1} \right) : \left(\vec{P} - \pi \vec{1} \right) \end{aligned}$$

Il reste, si l'on veut appliquer correctement les principes de la thermodynamique des processus irréversibles, à bien séparer dans cette expression les forces généralisées indépendantes ce qui sera fait par la suite et qui est déjà réalisé en ce qui concerne les termes visqueux.

9. Bilans aux discontinuités en milieu continu

Des discontinuités diverses peuvent se présenter dans les écoulements fluides : paroi solide, Les équations de bilan étant valables de part et d'autre d'une

surface de discontinuité (onde de choc, de détonation, surface de glissement, surface capillaire séparant un liquide et un fluide, etc.) il est nécessaire alors d'établir les conditions aux limites au niveau de cette surface.

Celle-ci peut être fixe ou mobile avec géométrie invariable ou déformable. Elle peut être ou non siège de productions ou de flux internes (réactions chimiques de surface, tensions de surface, etc.).

Les équations de bilan sont faciles à établir pour les quantités dont la production interfaciale est nulle, qui ne présentent pas de flux interne (tensions de surface par exemple, qui sont des flux de quantité de mouvement) ni de termes d'accumulation.

Il y a alors conservation des flux relatifs normaux de masse, de quantité de mouvement et d'énergie à la traversée de ces surfaces. Il n'en est pas de même pour l'entropie, mais on peut généralement déduire la production d'entropie des autres équations comme on l'a fait par ailleurs en l'absence de discontinuité.

Dans ce cas simple on écrit donc pour toute quantité F conservative à l'interface :

$$[\vec{j}_F + \rho f(\vec{v} - \vec{W})] \cdot \vec{N} = 0$$

où \vec{W} est la vitesse locale de la discontinuité, \vec{N} la normale unitaire orientée du côté (-) vers le côté (+), $[\varphi]$ signifie la différence $\varphi^+ - \varphi^-$.

On obtient ainsi, pour la masse globale :

$$[\rho(\vec{v} - \vec{W})] = 0$$

pour la quantité de mouvement :

$$[\vec{P} + \rho \vec{v} \otimes (\vec{v} - \vec{W})] \cdot \vec{N} = 0$$

et pour l'énergie totale :

$$[\vec{q} + \vec{v} \cdot \vec{P} + \rho(e + k)(\vec{v} - \vec{W})] \cdot \vec{N} = 0$$

Le taux de production d'entropie par unité d'aire vérifie alors :

$$[\vec{j}_s + \rho s(\vec{v} - \vec{W})] \cdot \vec{N} = \hat{W}_s \geq 0$$

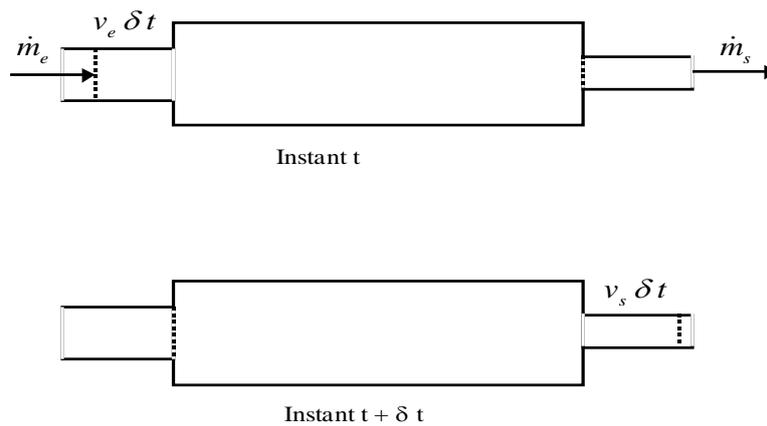
En présence de processus internes, il faut ajouter au premier membre de l'équation générale de bilan de F , un terme d'accumulation (phénomène instationnaire et convection) et un terme de flux tangentiel. Au second membre apparaît aussi un terme de production, comme c'est le cas en général pour l'entropie.

10. Autres méthodologies pour les bilans

Les équations de bilan sous leur forme locale ont un large champ d'application. Cependant elles ne sont pas forcément le mieux adaptées à la résolution de tous les problèmes d'écoulements fluides. Elles présentent par ailleurs, du fait même de leur complexité, des difficultés importantes de résolution. Elles seront trop précises dans certains cas et insuffisantes dans d'autres cas. En génie chimique par exemple, on a plutôt recours à des bilans globaux déterministes qui permettent d'étudier certains réacteurs dits idéaux. Par contre, les écoulements réactifs turbulents ou les réacteurs chimiques réels nécessiteront l'établissement d'équations probabilistes de bilan.

10.1 Bilan déterministe global

En principe, il suffit d'écrire les bilans précédents sous forme intégrale. On tient compte généralement du fait que l'entrée et la sortie d'un réacteur sont constituées de tuyauteries le long desquelles les propriétés des fluides sont relativement uniformes. D'autre part, le réacteur ou l'élément de réacteur considéré, est à parois indéformables



. Le bilan de masse de l'espèce j sera donc :

$$\frac{dm_j}{dt} = \dot{m}_{je} - \dot{m}_{js} + R_j, \quad j = 1, 2, \dots, N$$

où m_j est la masse d'espèce j contenue dans le réacteur, \dot{m}_{je} le débit masse entrant, \dot{m}_{js} le débit masse de sortie et R_j la masse produite par réaction chimique.

Appliquons le premier principe de la thermodynamique au réacteur ouvert de la figure 3.6 entre les instants t et $t + \delta t$, on a :

$$\left(E + \delta E + \sum_j \dot{m}_{js} e_{js} \delta t \right) - \left(E + \sum_j \dot{m}_{je} e_{je} \delta t \right) = \frac{P_e}{\rho_e} \dot{m}_e \delta t - \frac{P_s}{\rho_s} \dot{m}_s \delta t - \dot{Q}(T) \delta t$$

où $\dot{Q}(T)$ désigne la chaleur perdue par unité de temps à travers les parois. On en déduit :

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j \dot{m}_{je} h_{je} - \sum_j \dot{m}_{js} h_{js} - \dot{Q}(T)$$

Ces N+1 équations suffisent à résoudre de nombreux problèmes. Ainsi, pour un réacteur idéal à mélange parfait, on admet que les quantités spécifiques ou intensives, sont identiques dans la section de sortie du réacteur et en un point quelconque intérieur au réacteur. Il s'agit là d'un mélange fluide très turbulent qui conduit à une formulation simple.

10.2. Bilan de population probabiliste (DANCKWERTS, 1951)

Les bilans de population s'appliquent aux réacteurs chimiques également. La démarche est ici probabiliste. On admet qu'une entité de fluide est caractérisée, à la position \vec{x} et au temps t , par un certain nombre de grandeurs ζ_1, ζ_2, \dots formant un vecteur $\vec{\zeta}$. Le nombre d'entités contenues dans l'élément de volume $d\vec{x} d\vec{\zeta}$ de l'espace des phases ainsi défini est, à l'instant t :

$$\psi(\vec{x}, \vec{\zeta}, t) d\vec{x} d\vec{\zeta}$$

et le nombre total d'entités contenues dans un volume de contrôle (\mathcal{V}) est alors :

$$N = \int_{\mathcal{V}} \psi(\vec{x}, \vec{\zeta}, t) d\vec{x} d\vec{\zeta}$$

La possibilité pour qu'une entité de volume \mathcal{V} soit, à la position \vec{x} au temps t , dans l'état défini par $\vec{\zeta}$ est :

$$f = \psi / N$$

Le bilan de population s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{\mathcal{V}} \psi d\mathcal{V} \right) + \int_{\partial\mathcal{V}} \psi \vec{V} \cdot d\vec{\Sigma} = \int_{\mathcal{V}} G d\mathcal{V}$$

où ($\partial\mathcal{V}$) est la surface fermée fixe limitant le volume (\mathcal{V}), $d\vec{\Sigma}$ l'élément d'aire sortant normalement à ($\partial\mathcal{V}$). Le vecteur \vec{V} est le vecteur vitesse de l'espace des phases. Le taux de production d'entités par unité de volume de cet espace est défini par G .

En posant $\bar{w} = d\vec{\zeta}/dt$, on a l'équation locale :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\psi \bar{w}) + \sum_i \frac{\partial(\psi w_i)}{\partial \zeta_i} = G$$

En intégrant cette équation au volume physique (ν) d'un réacteur ouvert de sections d'entrée et de sortie désignées par (e) et (s), de débit volume d'entrée \dot{q}_e et de débit volume de sortie \dot{q}_s , on obtient

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial(\bar{\psi} \nu)}{\partial t} + \frac{\dot{q}_s \bar{\psi}_s - \dot{q}_e \bar{\psi}_e}{\nu} + \sum_i \frac{\partial(\bar{\psi} w_i)}{\partial \zeta_i} = \bar{G}$$

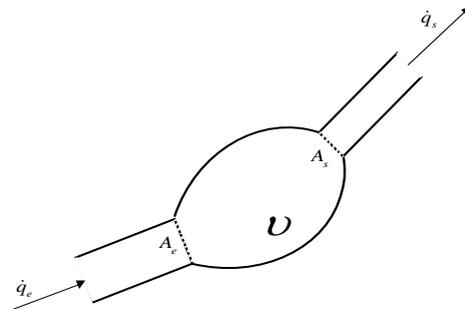
Dans cette relation interviennent les grandeurs moyennes volumiques :

$$\bar{\psi} = \frac{1}{V} \int_V \psi d\mathcal{V}, \quad \bar{G} = \frac{1}{V} \int_V G d\mathcal{V}$$

et les moyennes de débit volume :

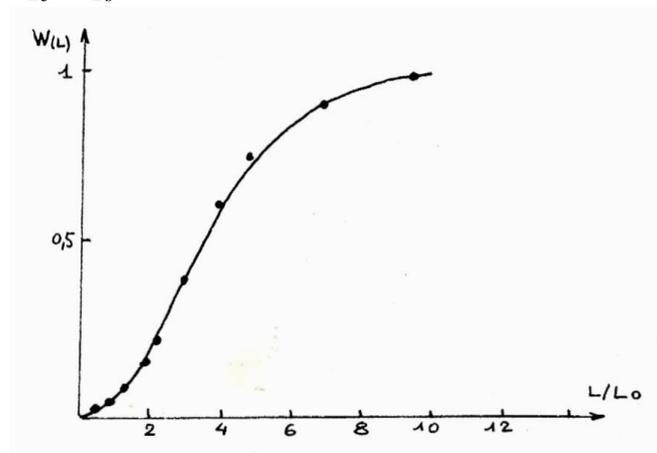
$$\bar{\psi}_e = \frac{1}{\dot{q}_e} \int_{A_e} \psi \vec{v} \cdot d\vec{A}, \quad \bar{\psi}_s = \frac{1}{\dot{q}_s} \int_{A_s} \psi \vec{v} \cdot d\vec{A}$$

Cette équation de bilan peut être appliquée par exemple à un cristalliseur (Figure 3.7). La solution d'entrée est homogène et les cristaux apparaissent dans le réacteur avec une vitesse de nucléation r_N . Leur dimension L s'accroît avec une certaine vitesse $w = dL/dt = r_0 L^b$, où r_0 et b sont des constantes. Le réacteur est supposé parfaitement agité. Pour $b=0$ on trouve, en régime stationnaire, une loi remarquablement bien vérifiée par l'expérience, donnant le rapport $W(L)$ de la masse $m(L)$ de cristaux de taille inférieure à L donné à la masse totale cristallisée m_T (Figure 3.8). La dérivée $W'(L)$ est :



$$W'(L) = \frac{m'(L)}{m_T} = \frac{1}{6L_0} \left(\frac{L}{L_0} \right)^3 e^{-L/L_0}$$

avec $L_0 = \nu r_0 / \dot{q}$, $\dot{q} = \dot{q}_e = \dot{q}_s$ débit volume.



CHAPITRE 4

NOMBRES SANS DIMENSION – SIMILITUDE

Les nombres sans dimension sont des produits de grandeurs, élevées à certaines puissances déterminées analytiquement. Ces grandeurs sont des données du problème à étudier : coefficients de transfert, dimension d'un réacteur, gradient thermique moyen, temps caractéristique d'un phénomène, etc. Elles doivent être exprimées dans un système cohérent d'unité.

Ces nombres sont très utiles pour évaluer en première analyse les phénomènes prépondérants dans un écoulement. Mais leur intérêt ne se limite pas à cela. Les changements de stabilité sont souvent caractérisés par des courbes ou des surfaces d'un espace défini à partir de tels nombres. Il est possible parfois d'étudier certains phénomènes sans même avoir recours à la résolution complète des équations qui les régissent et de tirer des conclusions très utiles grâce aux nombres sans dimension en relation avec les observations expérimentales.

Une présentation très succincte de l'analyse dimensionnelle est faite ici. Nous verrons qu'outre les nombres cités, les concepts qui s'en dégagent interviennent également dans la détermination des solutions des équations d'un problème donné par la mise en évidence de groupements de variables intéressants.

1. Éléments d'analyse dimensionnelle. Groupements Π_i

Un problème donné est tel que sa solution fournisse des relations entre les grandeurs caractéristiques F_1, F_2, \dots, F_n du milieu étudié. Ces grandeurs sont mesurées à partir de grandeurs unité, faisant toutes partie d'un système cohérent d'unités.

L'idée de base de l'analyse dimensionnelle repose sur la conviction que les relations physiques sont indépendantes des unités choisies pour mesurer ces grandeurs.

Soit :

$$f(F_1, F_2, \dots, F_n) = 0$$

une relation finale entre n grandeurs d'un problème donné, on sait que la forme de cette relation ne dépendra pas du système d'unités de mesure de ces grandeurs.

Si $F_i = x_i e_i$, dans un système donné d'unités e_i , on aura dans un système d'unités e'_i :

$$x'_i e'_i = x_i e_i$$

Toute grandeurs s'exprime, du point de vue dimensionnel, au moyen de grandeurs primaires qui sont au nombre de trois : la longueur L , la masse M et le temps T .

On écrit alors symboliquement :

$$[F_i] = [L^{\alpha_i} M^{\beta_i} T^{\gamma_i}]$$

Par exemple la pression s'exprime comme $[p] = [L^{-1} M T^{-2}]$.

Remarque : Certaines grandeurs sont définies à partir des grandeurs primaires et de constantes universelles. On néglige alors les dimensions de ces constantes. Par exemple, la température θ donne simplement $[\theta] = [L^2 T^{-2}]$ (la notation θ est utilisée dans cette section pour des raisons évidentes).

On peut envisager d'autres grandeurs de base que les grandeurs primaires. Si :

$$\begin{aligned} [X] &= [L^{a_{11}} M^{a_{12}} T^{a_{13}}] \\ [Y] &= [L^{a_{21}} M^{a_{22}} T^{a_{23}}] \\ [Z] &= [L^{a_{31}} M^{a_{32}} T^{a_{33}}] \end{aligned}$$

l'équation aux dimensions de la grandeur F_i sera indifféremment :

$$[F_i] = [L^{\alpha_i} M^{\beta_i} T^{\gamma_i}] \text{ ou } [F_i] = [X^{x_i} Y^{y_i} Z^{z_i}]$$

à condition que la matrice des a_{kl} de la transformation permettant de passer des uns aux autres soit régulière. On obtient en effet, en identifiant les deux expressions de F_i :

$$a_{11} x_i + a_{21} y_i + a_{31} z_i = \alpha_i$$

$$a_{12} x_i + a_{22} y_i + a_{32} z_i = \beta_i$$

$$a_{13} x_i + a_{23} y_i + a_{33} z_i = \gamma_i$$

ce qui permet de calculer les coefficients x_i, y_i, z_i .

Supposons que le tableau des coefficients $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, exposants des L, M, T soit de rang p ($p \leq 3$). Il existe alors $(n-p)$ produits sans dimension constitués à partir

des p grandeurs fondamentales prises parmi les n grandeurs et classées de telle manière que :

$$X = F_1, Y = F_2, \dots$$

Les produits sont donc de la forme :

$$\Pi_i = \frac{F_i}{F_1^{x_i} F_2^{y_i} \dots}, i = p+1, \dots, n$$

1.2. Théorème de Vaschy-Buckingham (1890) ou théorème Π

Une relation finale $f(F_1, F_2, \dots, F_n) = 0$ entre n grandeurs, peut être mise sous la forme d'une équation entre $(n - p)$ groupements, p étant le nombre maximum de grandeurs dimensionnellement indépendantes qui interviennent dans l'équation considérée. On écrit donc:

$$\varphi(\Pi_{p+1}, \dots, \Pi_n) = 0$$

Ou encore :

$$\Pi_{p+1} = \psi(\Pi_{p+2}, \dots, \Pi_n)$$

Notons ici que l'analyse dimensionnelle ne fournit pas les fonctions φ et ψ . Seule l'expérience donne la forme de ces fonctions (ou l'analyse mathématique complète du problème).

Intérêt pratique de l'analyse dimensionnelle

On trouve les avantages suivants :

- Réduction du nombre des variables (moyennant parfois des hypothèses supplémentaires). Recherche de solutions auto semblables.
- Présentation des résultats.
- Recherche de solutions par voie expérimentale ou numérique.

Marche à suivre

Faire figurer dans f toutes les grandeurs susceptibles de s'y trouver (variables indépendantes, constantes physiques) et éliminer celles dont on présume que leur effet est négligeable.

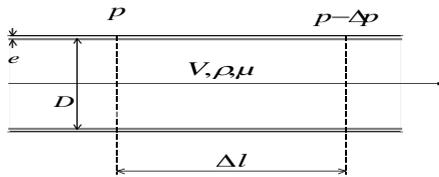
Choisir comme grandeurs de base $X, Y \dots$ celles dont l'intervention est certaine, qu'on peut difficilement maintenir constantes.

Former les groupements Π .

Formuler la loi $\varphi(\Pi_{p+1}, \dots, \Pi_n) = 0$ (ou la loi en ψ). Cette loi peut parfois se mettre sous la forme : $\Pi_{p+1}^\alpha \Pi_{p+2}^\beta \dots = \text{Cte}$.

Exemple d'application

Perte de charge dans une conduite cylindrique



La rugosité de la paroi est caractérisée par une épaisseur moyenne e .

- Les dimensions des grandeurs actives sont données dans le tableau. C'est la première étape.

F_i	D	Δl	e	ρ	V	Δp	μ
L	1	1	1	-3	1	-1	-1
M	0	0	0	1	0	0	1
T	0	0	0	0	-1	-2	-1

Suivons les autres étapes indiquées précédemment.

- Choix des grandeurs de base $\{X, Y, Z\} = \{D, \rho, V\}$ (la matrice de changement de base est régulière). On a donc (tableau A1.1) :

$$[\Delta l] = [e] = [D] = [L], [V] = [LT^{-1}] = [X^{x_{\Delta p}} Y^{y_{\Delta p}} Z^{z_{\Delta p}}], [\Delta p] = [L^{-1}T^{-2}],$$

$$[\mu] = [L^{-1}MT^{-1}] = [X^{x_\mu} Y^{y_\mu} Z^{z_\mu}]. \text{ On trouve : } [\Delta p] = [\rho V^2], [\mu] = [\rho DV].$$

- Les groupements Π sont donc : $\Pi_{\Delta l} = \Delta l/D$, $\Pi_e = e/D = \varepsilon$ (rugosité relative), $\Pi_\rho = \rho/D$, $\Pi_{\Delta p} = \Delta p/\rho V^2$, $\Pi_\mu = \mu/\rho VD = 1/Re$ (inverse du nombre de Reynolds).

- Théorème de Vaschy-Buckingham :

$$\Delta p/\rho V^2 = \psi_1(\Delta l/D, \varepsilon, Re)$$

Résultat expérimental :

$$\Delta p/\rho V^2 = (\Delta l/D)\psi_2(\varepsilon, Re)$$

Grandeur importante : $\Lambda = 2D \Delta p/\rho V^2 \Delta l$, coefficient de perte de charge.

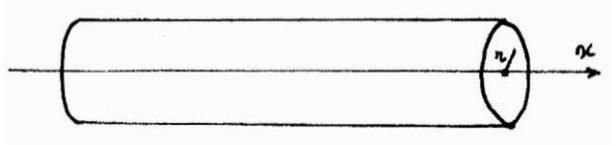
Ainsi : $\Lambda = \psi(\varepsilon, Re)$. L'expérience confirme ce résultat en régime laminaire et en régime turbulent.

En particulier, dans le cas du régime laminaire :

$$\Lambda = 64/Re$$

Rappel sur l'écoulement de Poiseuille en régime laminaire

On suppose $v=w=0$, $\rho = \text{Cte}$ le régime est stationnaire.



(symétrie cylindrique)

Equations de la quantité de mouvement :

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \Delta u(r) & \text{(Laplacien)} \\ \frac{\partial p}{\partial r} = 0 & \text{d'où } p = p(x) \end{cases}$$

Solution de

$$\frac{\mu}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right) = \frac{dp}{dx}$$

$$\frac{dp}{dx} = Cte = \frac{\Delta p}{\Delta \ell} \quad \text{et :} \quad u = \frac{\Delta p}{4\mu\Delta\ell} \left(\frac{D^2}{4} - r^2 \right)$$

Soit \bar{U} la vitesse moyenne de l'écoulement :

$$\frac{\pi D^2}{4} \bar{U} = \iint u r dr d\theta$$

On obtient :

$$\frac{\Delta p}{\Delta \ell} = \frac{32\mu\bar{U}}{D^2}$$

Et

$$\Lambda = 4R \frac{\Delta p}{\Delta \ell} \frac{1}{\rho \bar{U}^2} = \frac{32\mu}{\rho \bar{U} R} = \frac{64}{Re}$$

2. Similitude

Il s'agit de représenter un phénomène réel, mettant en jeu généralement un prototype (construction hydraulique, aéronautique, machine), par un phénomène semblable au moyen d'une maquette à échelle réduite.

Il y a un certain nombre de règles, dites de "similitude" à respecter pour que la solution du problème sur maquette soit transposable au problème réel.

Les principes de l'analyse dimensionnelle sont applicables, car changer les unités de mesure des grandeurs F_i est équivalent à considérer deux systèmes S et S' pour le même problème physique, les grandeurs homologues ayant pour mesure, avec la même unité : x_i et x'_i .

Lorsque toutes les conditions de similitude sont réalisées, on dit qu'il y a similitude parfaite. Cela est souvent difficile à obtenir. A chaque grandeur on associe un facteur d'échelle λ_i . Si la similitude est parfaite, on doit avoir à la

fois :

$$f(F_1, F_2, \dots, F_n) = 0 \text{ et } f(\lambda_1 F_1, \lambda_2 F_2, \dots, \lambda_n F_n) = 0$$

Les groupements Π_i doivent être tels que :

$$\Pi_i = \frac{F_i}{F_1^{x_i} F_2^{y_i} \dots} = \frac{\lambda_i F_i}{\lambda_1^{x_i} F_1^{x_i} \lambda_2^{y_i} F_2^{y_i} \dots}, \quad i = p+1, \dots, n$$

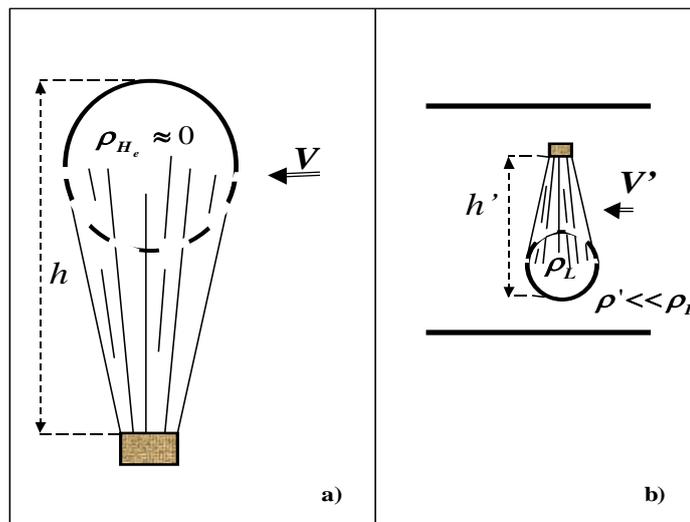
si l'on veut vérifier le théorème de Vaschy-Buckingham assurant l'invariance des relations $\varphi(\Pi_{p+1}, \dots, \Pi_n) = 0$. On aura donc :

$$\frac{\lambda_i}{\lambda_1^{x_i} \lambda_2^{y_i} \dots} = 1, \quad i = p+1, \dots, n$$

Il faudra de plus s'assurer que les simplifications habituelles sont encore valables sur la maquette (par exemple, le phénomène de viscosité peut être négligeable dans un cas, mais pas dans l'autre).

Application : condition de similitude d'un ballon souple placé dans un vent de vitesse donnée (J. BOUTTES)

On se propose de réaliser une maquette d'un ballon de grande taille de façon à obtenir la même tension dans la peau.



. a) Le ballon stratosphérique, b) La maquette en soufflerie

Plusieurs phénomènes interviennent. D'abord la tension due à la pression hydrostatique $\Delta p \propto \rho g h$. On a pour la tension de surface $\sigma \propto R \Delta p$, (R rayon du ballon).

On doit donc avoir $R \Delta p = R' \Delta p'$ (R' , rayon de la maquette).

Or $R \rho h = R' \rho' h'$ soit $\rho'/\rho = Rh/R'h' \cong (R/R')^2 = \lambda^2$.

Puisque la maquette doit être plus petite que le vrai ballon, il faut que ρ' soit grand devant ρ .

Mais se pose alors le problème de la tenue en forme du ballon dans une soufflerie. On peut résoudre celui-ci en remplissant le ballon de liquide de masse volumique ρ_L . Les résultats précédents restent valables la maquette étant disposée à l'envers (Figure 4.2b) : $\rho_L/\rho \cong (R/R')^2 = \lambda^2$. Avec de l'eau, $\lambda^2 = 1000$ donc approximativement $R/R' = \lambda \cong 30$.

D'autre part, si ρ' est la masse volumique de l'air autour de la maquette, la pression aérodynamique, en écoulement incompressible (Nombre de Mach $M < 0,25$) est : $\Delta p \propto \rho V^2$. Puisque les tensions induites dans la peau du ballon doivent être égales, on a $\rho V^2 R = \rho' V'^2 R'$ et il s'en suit que $R/R' = \rho' V'^2 / \rho V^2$.

Si l'air a la même densité dans l'atmosphère et dans la soufflerie on trouve $V'/V = \sqrt{\lambda}$. Avec de l'eau dans la maquette, cela implique une vitesse du vent 5 à 6 fois plus grande dans la soufflerie que dans la stratosphère.

Considérons maintenant les contraintes visqueuses, celles-ci font intervenir les nombres de Reynolds Re et Re' tels que : $\frac{Re'}{Re} = \frac{\rho' V' R'}{\mu'} \frac{\mu}{\rho V R}$, avec $R/R' = 1/\lambda$.

Si la température et la pression sont inchangées, ρ et μ sont les mêmes dans l'atmosphère et dans la soufflerie et il s'en suit que $Re'/Re = VR'/VR = 1/\sqrt{\lambda}$.

Dans ce cas il n'y a pas similitude des nombres de Reynolds. Pour qu'il y ait similitude on peut augmenter la pression à température constante (de sorte que $\rho \propto p$). On écrit explicitement :

$$\frac{Re'}{Re} = 1 = \frac{\rho' V' R'}{\rho V R} = \sqrt{\frac{p'}{p}} \sqrt{\frac{\rho' V'^2}{\rho V^2}} \sqrt{\frac{R'}{R}} = \sqrt{\frac{p'}{p}} \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

Il faut donc que $p'/p = \lambda$ (exemple de l'eau : $p' \approx 30p$).

On peut aussi diminuer la température (soufflerie cryotechnique) :

$$\frac{Re'}{Re} = 1 = \sqrt{\frac{\rho'}{\rho}} \sqrt{\frac{\rho' V'^2}{\rho V^2}} \sqrt{\frac{R'}{R}} \sqrt{\frac{T}{T'}}$$

puisque $\rho \propto p/T$ et $\mu \propto \sqrt{T}$. Si l'on impose $p' = p$, on trouve que $T'/T = 1/\sqrt{\lambda}$.

Dans de l'eau, qui doit être chauffée pour ne pas se transformer en glace, on trouve environ $T' \approx T/5$.

3. Recherche analytique des solutions d'un problème de transfert thermique (solution auto semblable)

L'équation du transfert thermique dans un milieu continu au repos a été établie au chapitre 3. On a :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - k \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = 0$$

pour une évolution par tranches planes.

La solution d'un problème donné est de la forme :

$$\theta = f(x, t, k)$$

On recherche les solutions qui, pour λ, μ, ν à déterminer donnent :

$$f(x, t, k) = f(\lambda x, \mu t, \nu k), \quad \forall x, t, k$$

Autrement dit, la solution $f(x, t, k)$ doit être invariante dans un changement d'échelle.

On sait que $f(x, t, k)$ se met sous la forme d'un groupement sans dimension.

En effet, le tableau suivant :

nous donne : $\Pi_k = \frac{k}{x^2 t^{-1}}$. Donc : $\theta = \varphi\left(\frac{x^2}{kt}\right)$.

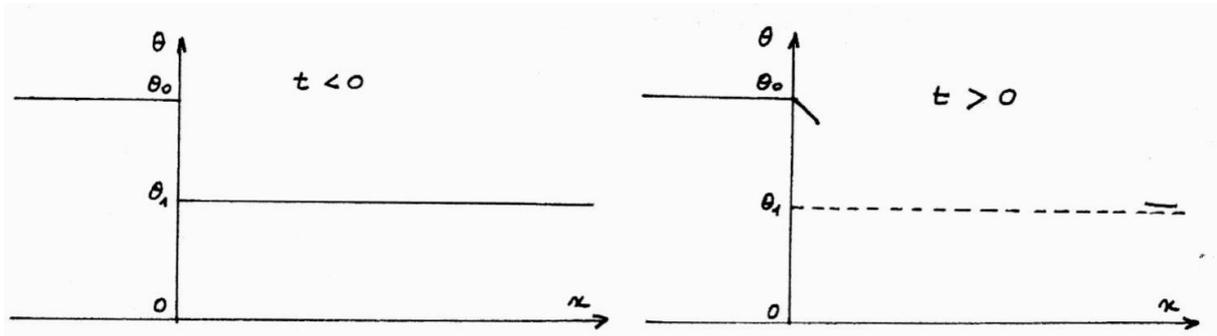
On vérifie que : $\frac{x^2}{kt} = \frac{\lambda^2}{\mu\nu} \frac{x^2}{kt}$ implique $\lambda^2 = \mu\nu$.

F_i	x	t	k
L	1	0	2
M	0	0	0
T	0	1	-1

On recherche donc les solutions de la forme précédente. Celles-ci existent effectivement dans certaines circonstances, c'est-à-dire si les données initiales et aux limites le permettent.

Posons le problème précis de la transmission de la chaleur dans un milieu semi-infini. Pour $t < 0$, on a

$\theta = \theta_0$ pour $x < 0$ et $\theta = \theta_1$ pour $x > 0$ (paroi adiabatique en $x = 0$). Pour $t \geq 0$, on a toujours $\theta = \theta_0$ pour $x < 0$ mais $\theta = \theta_0$ en $x = 0$. Pour t infini on a $\theta = \theta_0$, $\forall x$.



Posons : $\eta = \frac{x}{\sqrt{kt}}$.

L'équation à résoudre devient : $\frac{d^2\theta}{d\eta^2} + \frac{\eta}{2} \frac{d\theta}{d\eta} = 0$.

La solution est de la forme : $\theta = A \operatorname{erf}\left(\frac{\eta}{2}\right) + B$ pour $t \geq 0, x \geq 0$, avec :

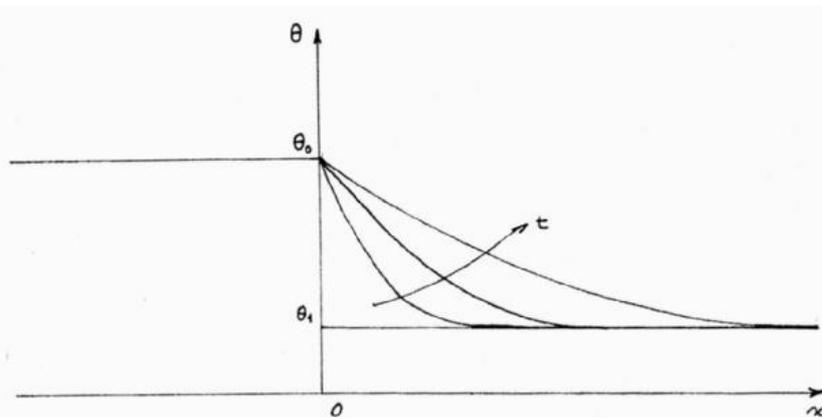
$$\operatorname{erf}(s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^s e^{-u^2} du, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

La condition initiale $t \rightarrow 0$, nous donne $\eta \rightarrow \infty$, donc $A + B = \theta_1$

La condition à la limite $x = 0$ donne pour $t > 0$: $\eta = 0$ et $\theta = \theta_0$ donc $B = \theta_0$.

Ainsi $\theta = \theta_0 + (\theta_1 - \theta_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4kt}}\right)$.

Cette solution conduit toujours, lorsque $x \rightarrow \infty$ ($\eta \rightarrow \infty$) à $\theta = \theta_1$. Lorsque $t \rightarrow \infty$, pour x fini, on obtient $\theta = \theta_0$.



4. QUELQUES NOMBRES SANS DIMENSIONS

Désignation du nombre sans dimensions	Equations associées ou nature du problème	Expression du nombre sans dimensions
Froude	$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho g, \quad \left[\frac{U^2}{L}\right] = [g]$	$Fr = \frac{V^2}{gL}$ ← inertie ← pesanteur
Reynolds	$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \mu \Delta \vec{v}, \quad \left[\frac{U^2}{L}\right] = \left[\frac{\nu U}{L^2}\right]$ ($\nu = \mu/\rho$)	$Re = \frac{VL}{\nu}$ ← inertie ← viscosité
Péclet	$\frac{dT}{dt} = k \Delta T$	$Pe = \frac{VL}{k}$
Mach	$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad \left[\frac{U^2}{L}\right] = \left[\frac{p}{\rho L}\right] = \left[\frac{c^2}{L}\right]$ (c : célérité du son, $\sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$ pour un gaz parfait)	$M = \frac{V}{c}$ ← inertie ← forces de compression élastiques
Euler		$E_u = \frac{p}{\rho V^2}$

Weber	$\left[\frac{\sigma}{L} \right] = [\rho v^2]$ (σ , tension superficielle)	$We = \frac{\rho v^2 L}{\sigma}$ ← inertie ← tension de surface
Fourier	$\frac{\partial T}{\partial t} - k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$	$Fo = \frac{kT}{L^2}$
Prandtl		$Pr = \frac{\nu}{k}$ ← viscosité ← transfert thermique
Schmidt		$Sc = \frac{\nu}{D}$ ← viscosité ← diffusion
Lewis		$Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{k}{D}$
Bond	Fluides superposés ($\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$) avec tension superficielle, gravité.	$Bo = \frac{\sigma}{g L^2 \Delta\rho}$
Grashof (thermique)	dilatation thermique, pesanteur, viscosité (β coefficient de dilata- tion cubique)	$Gr_{th} = \frac{\beta \theta g L^3}{\nu^2}$
Rayleigh (thermique)	même phénomène que Gr mais avec conduction thermique	$Ra_{th} = \frac{Gr}{Pr}$
Grashof (chimique)	(α , dilatation due à la variation de concentration)	$Gr_{conc} = \frac{\alpha C g L^3}{\nu^2}$
Rayleigh (chimique)		$Ra_{conc} = \frac{Gr_{conc}}{Sc}$
Marangoni (thermique)	variation thermique de σ , gradient thermique, viscosité.	$Ma_{th} = \frac{\partial \sigma / \partial \theta \partial x L^2}{\mu \nu}$
Marangoni (chimique)	idem avec variations de concen- trations	$Ma_{conc} = \frac{\partial \sigma / \partial C \partial x L^2}{\mu \nu}$
Nusselt	(α coefficient de convection λ conductibilité thermique)	$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda}$
Stanton (ou Margoulis)		$St = \frac{\alpha}{\rho c_p v}$
Damköhler	réaction chimique dans un écoule- ment (τ_c temps chimique, τ_m temps mécanique).	$DI = \frac{\tau_c}{\tau_m}$

CHAPITRE 5

PHENOMENES COUPLES

1. Généralités

Les paramètres d'un écoulement fluide (vitesses, température, masse volumique, concentrations, etc.) vérifient des relations thermodynamiques : lois d'état et lois complémentaires et obéissent à des équations de bilan. Ces dernières font apparaître des termes de nature différente.

Ainsi l'équation du bilan local d'une propriété F s'écrit :

$$\rho \frac{df}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_F = \dot{W}_F$$

sous forme globale on a, en suivant le mouvement :

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} \rho f d\mathcal{V} + \int_{\Sigma} \vec{j}_F \cdot \vec{n} d\Sigma = \int_{\mathcal{V}} \dot{W}_F d\mathcal{V}$$

taux de variation flux relatif production
 de F en suivant le sortant interne
 mouvement de vites-
 se \vec{v} .

La dérivée particulière $\frac{df}{dt}$ est elle-même égale à $\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f$ et met en

évidence un terme provenant de l'instationnaire et un terme de convection.

Partie instationnaire et flux convectif apparaissent bien dans l'écriture du bilan global dans un volume limité par une surface fixe Σ .

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}} \rho f d\mathcal{V} + \int_{\Sigma} \rho f \vec{v} \cdot \vec{n} d\Sigma + \int_{\Sigma} \vec{j}_F \cdot \vec{n} d\Sigma = \int_{\mathcal{V}} \dot{W}_F d\mathcal{V}$$

terme instationnaire flux convectif flux relatif production

La connaissance des lois d'état, des lois complémentaires (relations phénoménologiques, lois de la cinétique chimique), celle des équations de bilan suivantes :

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \vec{\tau}$$

$$\rho \frac{dY_j}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{Dj} = \dot{W}_j$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{P} = \sum_j \rho_j \vec{f}_j$$

$$\rho \frac{de}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} = r - \vec{D} : \vec{P} + \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \vec{f}_j$$

suffit en principe pour résoudre un problème dont les conditions aux limites et les conditions initiales sont bien précisées.

L'examen du taux de production d'entropie met en évidence les termes dissipatifs, sources d'irréversibilité :

$$\dot{W}_s = -\sum_j \frac{g_j}{T} \dot{W}_j - \frac{1}{T} (\vec{P} - p\vec{1}) : \vec{D} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \left(\vec{\nabla} \left(\frac{g_j}{T} \right) - \frac{\vec{f}_j}{T} \right) \geq 0$$

On voit en particulier que les flux \vec{J}_{Dj} et \vec{q} induisent des dissipations, alors que le flux de quantité de mouvement \vec{P} comprend une partie non dissipative $p\vec{1}$ et une partie dissipative $\vec{P} - p\vec{1}$ (phénomène de viscosité). La cinétique chimique n'est source d'entropie qu'hors d'équilibre.

Il est à prévoir que de nombreux couplages auront lieu au cours d'un écoulement entre paramètres, entre phénomènes dissipatifs ou non. Ces couplages peuvent résulter des équations du bilan, des relations d'état, des relations phénoménologiques. Ils peuvent provenir aussi des conditions aux limites du problème.

Fluide parfait incompressible

Un fluide parfait incompressible vérifie

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \nabla p = \rho \vec{f}$$

si $\vec{f} = -\nabla v$ où v est un potentiel, et si à l'instant initial $\text{rot}(\vec{v}) = 0$, on trouve que $\vec{v} = \nabla \phi$ à tout instant, ϕ étant le potentiel des vitesses. Le vecteur vitesse se déduit donc de la connaissance du potentiel $\phi(x,t)$ qui vérifie :

$$\Delta \phi = 0$$

Le champ de vitesse est donc indépendant des autres champs. La pression se déduit de \vec{v} grâce à l'équation de Bernoulli :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + v = C(t)$$

qui résulte de l'équation de la quantité de mouvement dans ce cas irrotationnel.

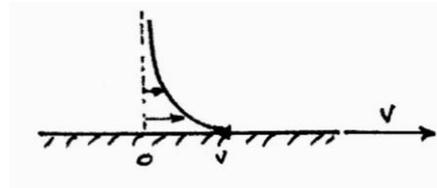
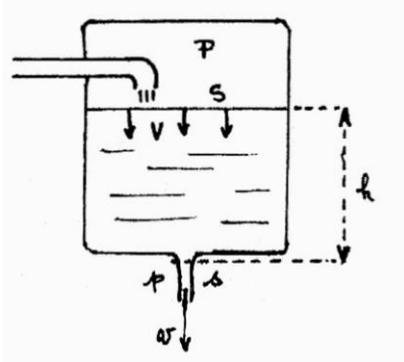
Seules des conditions aux limites portant sur p peuvent faire dépendre le champ des vitesses du champ des pressions et induire ainsi un couplage pression-vitesse.

Un exemple simple met en évidence une telle interaction.

Soit un réservoir cylindrique de section droite S percé au fond par un trou de section s , alimenté en liquide de façon à ce que le niveau supérieur soit constant et que le liquide s'écoule en régime stationnaire par l'ouverture inférieure.

Lorsque $s \ll S$ on trouve : $V = \sqrt{\frac{2s}{S} \left(gh + \frac{P-p}{\rho} \right)}$, $SV = sv$

où P est la pression au niveau de la surface libre et p la pression extérieure. Vitesse et pression interagissent donc si $p \neq P$. A la limite $V = 0$ lorsque $P = p - gh$.



Fluide visqueux incompressible

Dans ce cas l'équation de la quantité de mouvement prouve une interaction directe notamment entre les termes d'inertie et les termes visqueux :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \nabla p = \mu \Delta \vec{v}$$

en l'absence de forces extérieures. L'importance relative de ces deux sortes de termes sera caractérisée par le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho V L}{\mu}$$

Le déplacement horizontal par translation d'une plaque à une certaine vitesse induit un mouvement du fluide initialement au repos, alors que ce mouvement est inexistant en fluide parfait. La viscosité joue ici un rôle d'entraînement pour le fluide.

Ecoulement visqueux réactif et incompressible

Admettons une loi de Newton pour la viscosité et une loi de Fick pour la diffusion, si la ρ est constante ainsi que D et μ , on a :

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \nabla p = \mu \Delta \vec{v}$$

$$\rho \frac{dY_j}{dt} = \rho D \Delta Y_j + \dot{W}_j$$

Dans ce cas, le champ des vitesses se détermine indépendamment de la chimie nuis influe sur elle par le terme de convection $\rho \vec{v} \cdot \nabla Y_j$.

Dans d'autres cas, les interactions ont lieu dans les deux sens. Rappelons que les effets relatifs de la diffusion et de la viscosité sont caractérisés par le nombre de Schmidt : $Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}}$.

2. Couplage entre cinétique chimique et écoulement fluide compressible réactif

Supposons que les flux dissipatifs \vec{j}_{D_j} , $\vec{\mathbf{P}} - p\vec{\mathbf{1}}$, $\vec{\mathbf{q}}$ soient nuls ainsi que r et \vec{f}_j . Le taux de production d'entropie est alors égal à :

$$\dot{W}_s = -\sum_j \frac{g_j}{T} \dot{W}_i$$

La connaissance des lois de la cinétique chimique nous permet, comme cela a été souligné au chapitre 2, de ne pas avoir recours à des lois linéarisées pour exprimer le taux de production chimique. L'hypothèse du proche équilibre chimique n'est donc pas nécessaire et les équations du bilan fournissent le moyen de résoudre des problèmes d'écoulement nettement hors d'équilibre chimique.

Les équations du bilan deviennent :

$$\rho dv/dt = \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$$

$$\rho dY_j/dt = \dot{W}_j$$

$$\rho d\vec{v}/dt + \nabla p = 0$$

$$\rho de/dt = -p \nabla \cdot \vec{v}$$

L'élimination de $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}$ nous donne :

$$de/dt + p d\mathcal{G}/dt = 0$$

ou, d'après la relation de Gibbs :

$$\rho ds/dt + \sum_j g_j dY_j/dt = 0$$

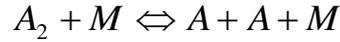
En écoulement stationnaire, on a :

$$d(h + v^2/2)/dt = 0$$

L'équation de l'énergie totale devient :

$$h + v^2/2 = h_0$$

Si, de plus, le processus chimique se réduit à une seule réaction réversible, par exemple :



où M est un diluant neutre ou l'une quelconque des espèces A ou A₂, on a :

$$\begin{cases} \dot{W}_A = 2\mathcal{M}_A(\dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R) \\ \dot{W}_{A_2} = -\mathcal{M}_{A_2}(\dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R) \end{cases}$$

avec les vitesses spécifiques k_D (sens direct) et k_R (sens retour) :

$$\begin{cases} \dot{\zeta}_D = k_D(T)C_{A_2}C, \quad \dot{\zeta}_R = k_R(T)C_A^2C \\ \mathcal{M}_{A_2} = 2\mathcal{M}_A, \quad C = \sum_j C_j \end{cases}$$

Posons:

$$dY_j = \nu_j \mathcal{M}_j d\xi$$

il en résulte que :

$$\rho d\xi/dt = \dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R$$

Le système à résoudre devient donc :

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

$$\rho ds/dt - A d\xi/dt = 0$$

$$\rho d\xi/dt = \dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R$$

$$h + \vec{v}^2/2 = h_0$$

avec :

$$A = -\sum_j \nu_j \mathcal{M}_j g_j$$

Il faut tenir compte évidemment des équations d'état :

$$p = p(T, \rho, \xi)$$

$$h = h(T, \rho, \xi)$$

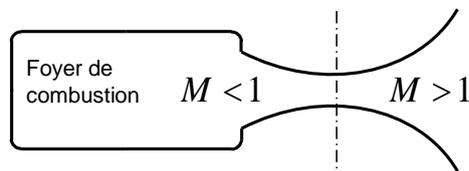
$$s = s(T, \rho, \xi)$$

Le cas le plus simple est celui de l'écoulement par tranches planes (écoulement monodimensionnel). On admet que les paramètres sont uniformes dans chaque section droite du tube de courant étudié.

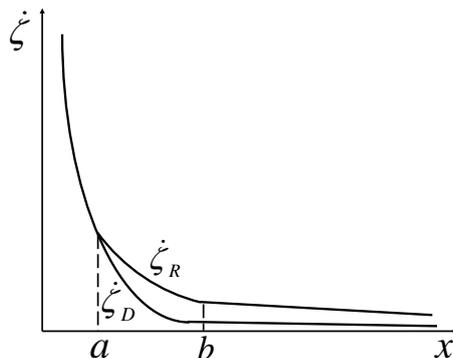
Une seule variable subsiste alors: l'abscisse x le long de la ligne de courant moyenne. Si $\Sigma(x)$ est l'aire de la section droite et si U est la vitesse moyenne dans cette section droite, on obtient le système suivant :

$$\begin{aligned}\rho U \Sigma(x) &= \dot{m} \\ T ds/dx - A d\xi/dx &= 0 \\ \rho U d\xi/dt &= \dot{\zeta}_D - \dot{\zeta}_R = \dot{\zeta}(T, \rho, \xi) \\ h + U^2/2 &= h_0 \\ p &= p(T, \rho, \xi) \\ h &= h(T, \rho, \xi) \\ s &= s(T, \rho, \xi)\end{aligned}$$

Ce système se résout numériquement et la solution met bien en évidence le couplage entre l'écoulement et la chimie. Dans une tuyère de propulsion de fusée, l'écoulement est généralement subsonique puis supersonique.



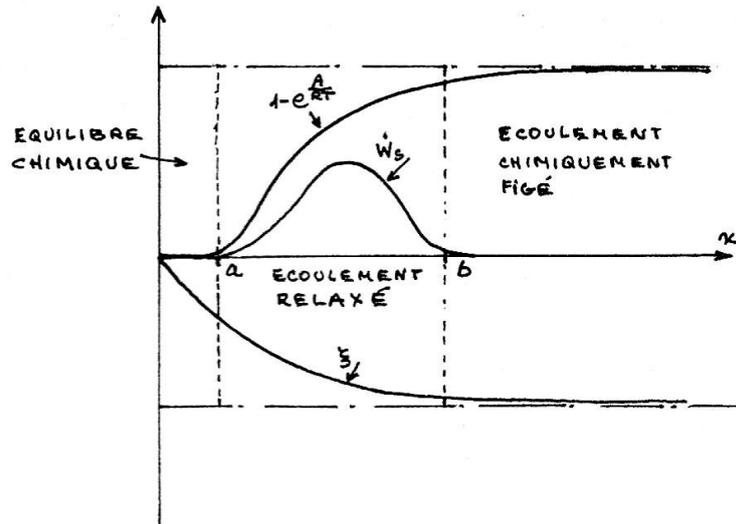
La température, la pression et la concentration Y_A sont des fonctions décroissantes de l'abscisse x , la concentration en A_2 croit du fait de la recombinaison consécutive à la décroissance de la température. Les taux de production chimique $\dot{\zeta}_D$ et $\dot{\zeta}_R$ ont les allures suivantes :



- Pour $x < a$, on a : $\dot{\zeta}_D/\dot{\zeta}_R \cong 1$, l'équilibre chimique est pratiquement réalisé et $A \cong 0$. L'écoulement est relativement lent et à haute température, les gradients sont faibles, $ds/dx \cong 0$.

- Pour $a < x < b$, l'évolution est nettement hors d'équilibre, la température est encore suffisamment élevée pour que les réactions aient lieu, mais elles sont moins rapides, $ds/dx > 0$.

- Pour $x > b$, les taux de réaction sont faibles, mais la tendance à la recombinaison reste plus forte que la tendance à la dissociation de l'espèce A_2 . On a : $\dot{\zeta}_D/\dot{\zeta}_R \cong 0$ et $\rho U d\xi/dx \cong -\dot{\zeta}_R$ très faible. L'écoulement est figé et on a : $ds/dx \cong 0$.



Dans tous les cas, le taux de production d'entropie est égal à :

$$\dot{W}_S = \dot{\zeta}_R A/T (e^{A/RT} - 1)$$

Dans certains cas, lorsque la zone irréversible ($a b$) est très peu étendue, on peut assimiler l'évolution à la succession d'un écoulement en équilibre chimique et d'un écoulement figé. Il y a figeage brusque au point a où le taux \dot{W}_S peut être assimilé à un pic de Dirac : $\dot{W}_S = \dot{W}_{Sa} \delta(x - a)$.

Les irréversibilités chimiques (relaxation chimique) limitent la recombinaison de l'espèce A dans l'écoulement; la réaction étant exothermique, l'énergie libérée par celle-ci est donc moins élevée qu'à l'équilibre. La poussée du moteur fusée est donc diminuée du fait de la relaxation. Afin d'évaluer à l'avance l'importance des irréversibilités chimiques, on a recours (voir 2.1.1) au premier paramètre de Damköhler $Da = \tau_{\text{mec}} / \tau_{\text{chim}}$ avant d'effectuer la résolution numérique du système précédent.

3. Transfert thermique et diffusion

En dehors des couplages se présentant entre phénomènes de transfert, termes d'inertie ou forces extérieures, peuvent avoir lieu des couplages intrinsèques aux phénomènes de transfert. Par exemple, on a vu qu'entre flux et forces généralisées de mêmes ordres tensoriels existaient des relations intrinsèques. Cela se produit notamment avec la diffusion et le transfert thermique. Nous étudierons d'abord ce phénomène dans un système continu.

Considérons un milieu continu dans lequel les seuls processus irréversibles sont le transfert thermique et la diffusion. Le taux de production d'entropie est :

$$\dot{W}_s = \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_j \vec{j}_{Dj} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{g_j}{T} \right)$$

On a négligé ici les forces \vec{f}_j , ce qui est possible lorsque la gravité seule intervient par exemple.

Réarrangeons cette expression pour faire apparaître les effets thermiques contenus également dans le terme $\vec{\nabla}(g_j/T)$. On sait que $g_j = \mu_j / \mathcal{M}_j$. Pour une mole du constituant j dans le mélange, on a :

$$d\mu_j = -\bar{S}_j dT + \bar{V}_j dp + \sum_j (\partial \mu_j / \partial n_j) dn_j$$

ou encore :

$$d\mu_j = -\bar{S}_j dT + (d\mu_j)_T$$

On a alors :

$$d \left(\frac{\mu_j}{T} \right) = \frac{1}{T} (d\mu_j)_T - \frac{\mu_j + T \bar{S}_j}{T^2} dT$$

Les grandeurs molaires partielles \bar{S}_j et \bar{H}_j vérifient la relation (voir chapitre 1) :

$$\bar{H}_j = \mu_j + T \bar{S}_j$$

Il s'en suit que :

$$d \left(\frac{\mu_j}{T} \right) = \frac{1}{T} (d\mu_j)_T - \frac{\bar{H}_j}{T^2} dT$$

ou encore, en introduisant l'enthalpie massique partielle $\bar{h}_j = \bar{H}_j / \mathcal{M}_j$:

$$d\left(\frac{g_j}{T}\right) = \frac{1}{T}(dg_j)_{T,p} - \frac{\bar{h}_j}{T^2} dT$$

Le taux de production d'entropie devient :

$$\dot{W}_S = \vec{q}' \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_j \vec{J}_{Dj} \cdot \nabla\left(\frac{g_j}{T}\right)_T$$

avec : $\vec{q}' = \vec{q}' - \sum_j \bar{h}_j \vec{J}_{Dj}$.

Considérons un mélange binaire et supposons que la vitesse barycentrique soit nulle et que la pression est uniforme. Il s'en suit que $(\vec{\nabla} g_j)_T = (\vec{\nabla} g_j)_{T,p}$ dans ce cas. L'équation de Gibbs-Duhem conduit à :

$$Y_1 (dg_1)_{T,p} + Y_2 (dg_2)_{T,p} = 0$$

Compte tenu que $Y_1 + Y_2 = 1$ et que : $\vec{J}_{D1} + \vec{J}_{D2} = \vec{0}$, on trouve :

$$\vec{J}_{D1} \cdot \nabla\left(\frac{g_1}{T}\right)_T + \vec{J}_{D2} \cdot \nabla\left(\frac{g_2}{T}\right)_T = \vec{J}_{D1} \cdot \frac{(\nabla g_1)_{p,T}}{T Y_2}$$

Il n'y a ici qu'une seule variable indépendante de concentration, donc :

$$(dg_1)_{T,p} = g_{11} dY_1$$

On obtient alors :

$$\dot{W}_S = -\vec{q}' \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \vec{J}_{D1} \cdot \left(\frac{g_{11}}{T Y_2} \nabla Y_1\right)$$

Les relations phénoménologiques sont alors :

$$\vec{J}_{D1} = -L_{11} \frac{g_{11}}{T Y_2} \nabla Y_1 - L_{12} \frac{\nabla T}{T^2}$$

$$\vec{q}' = -L_{21} \frac{g_{11}}{T Y_2} \nabla Y_1 - L_{22} \frac{\nabla T}{T^2}$$

avec la relation de symétrie $L_{21} = L_{12}$ et les conditions :

$$L_{11} > 0, L_{22} > 0 \text{ et } L_{11} L_{22} - L_{12}^2 > 0$$

Posons :

$$L_{11} = \rho Y_2 T \mathcal{D} / g_{11}$$

$$L_{22} = \lambda T^2$$

$$L_{21} = L_{12} = \rho Y_1 Y_2 T^2 D$$

On fait apparaître ainsi les coefficients de conductibilité thermique λ , de diffusion \mathcal{D} et de thermodiffusion D_T . Les expressions de \vec{q}' et de \vec{J}_{D1} font apparaître le couplage par l'intermédiaire du coefficient D .

$$\vec{q}' = -\lambda \nabla T - \rho Y_1 g_{11} T D \nabla Y_1$$

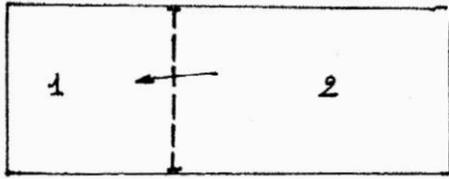
$$\vec{J}_{Dj} = -\rho D \nabla Y_1 - \rho Y_1 Y_2 D \nabla T$$

L'effet Dufour est caractérisé par un flux de chaleur provenant d'un gradient de concentration, il intervient dans la première équation. La diffusion thermique (effet Soret) est due à un gradient de température donnant lieu à un flux de diffusion.

Ces effets de couplage ne sont pas toujours négligeables.

4. Osmose thermique. Minimum de production d'entropie

Reprenons l'exemple du paragraphe 3.7 dans le cas d'un mélange dans un système discret. Les flux rentrant à travers la paroi poreuse, dans le sousystème 1 sont : \dot{m}_j flux de masse de l'espèce j , q : flux d'énergie interne



$$\delta_i \dot{S} = \frac{1}{T} \left(q - \sum_j g_j \dot{m}_j \right)$$

En posant $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$, pour un paramètre quelconque, le taux de production d'entropie de la paroi devient :

$$\delta_i \dot{S} = q \frac{\Delta T}{T^2} + \sum_j \dot{m}_j \Delta \left(\frac{g_j}{T} \right)$$

où nous avons supposé les écarts Δ relativement petits. On peut écrire comme précédemment :

$$\Delta \left(\frac{g_j}{T} \right) = \Delta \left(\frac{g_j}{T} \right)_T - \frac{\bar{h}_j}{T^2} \Delta T$$

de sorte que :

$$\delta_i \dot{S} = q' \frac{\Delta T}{T^2} + \sum_j \dot{m}_j \Delta \left(\frac{g_j}{T} \right)_T$$

avec :

$$q' = q - \sum_j \bar{h}_j \dot{m}_j .$$

Pour un mélange binaire et en imaginant un dispositif permettant l'égalisation des pressions p_1 et p_2 nous obtiendrons aussi :

$$\delta_i \dot{S} = q' \frac{\Delta T}{T^2} + \frac{g_{11}}{T Y_2} \dot{m}_1 \Delta Y_1$$

En posant :

$$q' = J_{th}, \quad \frac{\Delta T}{T^2} = F_{th}, \quad \dot{m}_1 = J_m, \quad \frac{g_{11}}{TY_1} \Delta Y_1 = F_m$$

on obtient les relations phénoménologiques :

$$J_m = L_{11}F_m + L_{12}F_{th}$$

$$J_{th} = L_{21}F_m + L_{22}F_{th}$$

avec :

$$L_{12} = L_{21}$$

$$L_{11} > 0, L_{22} > 0, L_{11}L_{22} - L_{12}^2 > 0$$

Le taux de production d'entropie devient :

$$\delta_i \dot{S} = F_{th}J_{th} + F_mJ_m = L_{11}F_m^2 + 2L_{12}F_{th}F_m + L_{22}F_{th}^2$$

Le coefficient de couplage L_{12} conduit pour $F_{th} = \Delta T/T^2$ donné, à un flux d'espèces, même si $\Delta Y_1 = 0$. C'est l'osmose thermique.

L'état stationnaire (hors d'équilibre à F_{th} donné) correspond à $\dot{m}_1 = J_m = 0$.

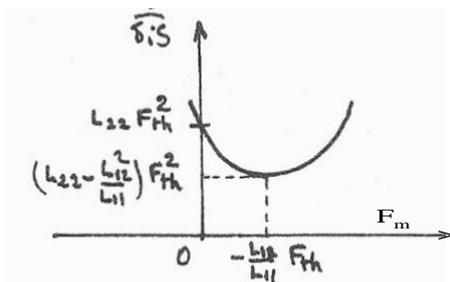
Nous allons démontrer que, si de plus les coefficients L_{ij} sont constants, cet état stationnaire correspond à un minimum de la production d'entropie par unité de temps. Il suffit d'envisager pour cela, T_1 et T_2 étant maintenus constants, deux évolutions voisines dont les différences sont caractérisées par :

$$\delta J_{th}, \delta J_m, \delta F_{th} = 0, \delta F_m.$$

On obtient :

$$\delta \left(\delta_i \dot{S} \right) = 2L_{12}F_{th} \delta F_m + 2L_{11}F_m \delta F_m = 2J_m \delta F_m.$$

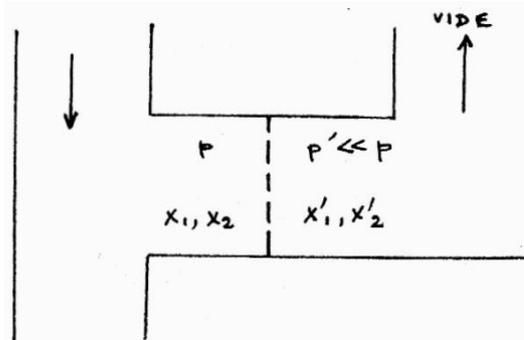
Ainsi $\delta \left(\delta_i \dot{S} \right) / \delta F_m = 0$ à l'état stationnaire caractérisé par $J_m = 0$.



On trouve également $\delta^2 \left(\delta_i \dot{S} \right) / \delta F_m^2 = 2L_{11} > 0$. Il s'agit donc d'un minimum.

Remarque 1 : L'osmose thermique conduit à un changement des concentrations sous l'effet d'une différence de température et peut donc être utilisée comme procédé de séparation en génie chimique. Un autre procédé est fondé, non plus sur une différence de température de part et d'autre d'une paroi

poreuse, mais sur une différence de pression. A gauche de la paroi, la pression p est relativement élevée (de l'ordre de une à quelques atmosphères) et l'équilibre thermique est assuré du fait du mouvement Brownien.



On a pour chaque espèce gazeuse :

$$\frac{1}{2}M_1\bar{c}_1^2 = \frac{3}{2}kT, \quad \frac{1}{2}M_2\bar{c}_2^2 = \frac{3}{2}kT \quad \text{de}$$

sorte que : $\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$.

A droite de la paroi, on fait le vide et les collisions Browniennes ne gouvernent plus le mouvement

moléculaire qui sera caractérisé par une vitesse moyenne \bar{U}' . La conservation des flux d'espèces nous donne :

$$N_1\bar{c}_1 = N'_1\bar{U}', \quad N_2\bar{c}_2 = N'_2\bar{U}'$$

L'élimination de \bar{c}_1, \bar{c}_2 et \bar{U}' entre ces relations fournit : $\frac{N'_1}{N'_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \frac{N_1}{N_2}$

soit avec les notations habituelles : $\frac{X'_1}{X'_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \frac{X_1}{X_2}$

Ainsi la concentration d'une espèce augmentera à la traversée de la paroi poreuse d'autant plus que cette espèce sera légère par rapport à l'autre. Aucune séparation ne se produit si les masses molaires sont égales.

Remarque 2 : En présence d'une seule espèce gazeuse, un saut de température maintenu de part et d'autre d'une paroi produit une différence de pression. Il s'agit encore d'un effet couplé appelé pression thermomoléculaire. Cet effet est analogue à l'osmose thermique car il dépend de trois coefficients phénoménologiques indépendants. Le théorème de Prigogine est applicable également.

5. Tension superficielle et viscosité

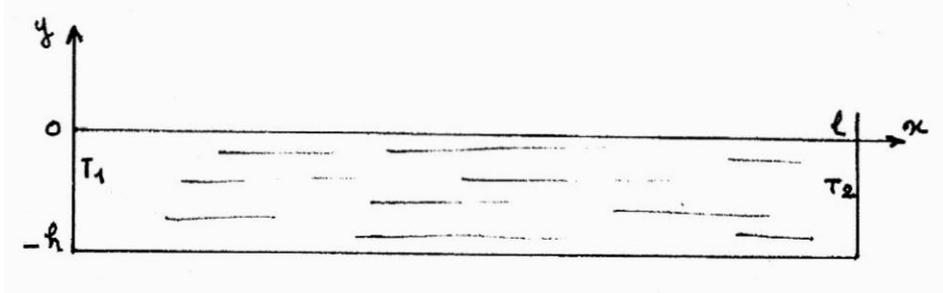
La tension superficielle liquide/gaz est une fonction de la température que nous supposerons identique à l'équilibre et lors du mouvement.

On considère une couche liquide horizontale d'épaisseur h et de longueur $\ell \gg h$, dont la limite supérieure est libre. L'interface liquide-gaz est soumise à un

gradient de température constant $\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{\ell} = G$ imposé. On se propose de

déterminer le champ de vitesse et le champ de pression en négligeant la vitesse verticale et en supposant le mouvement stationnaire.

Par hypothèse, on a : $\sigma = \sigma(T_1) + \sigma_T G x$, $\sigma_T = d\sigma(T)/dT < 0$.



On posera : $-\sigma_T G = -\frac{T_2 - T_1}{\ell} \frac{d\sigma}{dT} = a$;

a est négatif si $T_2 < T_1$.

Les équations du liquide donnent :

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \text{ soit } u = u(y), y = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0$$

On trouve donc que $\frac{\partial p}{\partial x}$ est constant et que :

$$p = \frac{dp}{dx} x + p_0$$

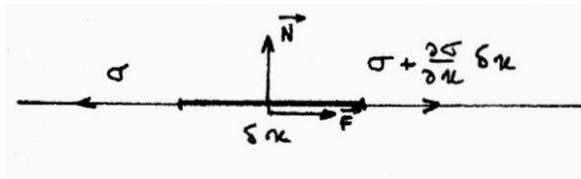
$$u = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} y^2 + Ay + B$$

Au fond du récipient $u = 0$, donc :

$$u = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} (y^2 - h^2) + A(y + h)$$

A la surface du liquide, il y a égalité entre le gradient de tension superficielle et la tension visqueuse.

En effet, l'équilibre des forces doit être réalisé sur l'élément de surface dont la masse est négligeable et qui ne possède donc aucune inertie.



Le tenseur des pressions visqueuses est ici :

$$\vec{P} - p\vec{1} = \begin{bmatrix} 0 & -\mu \frac{du}{dy} \\ -\mu \frac{du}{dy} & 0 \end{bmatrix}$$

La force $\delta\vec{F}$ d'origine visqueuse, s'exerçant sur l'élément est donc :

$$\delta\vec{F} = (\vec{P} - p\vec{1}) \cdot \vec{N} \delta x = \begin{bmatrix} -\mu \frac{du}{dy} \delta x \\ 0 \end{bmatrix}$$

ou encore, suivant x, c'est-à-dire le long de la surface :

$$\delta F = -\mu \frac{du}{dy} \delta x$$

La force due aux tensions de surface est $\sigma(x + \delta x) - \sigma(x)$, c'est-à-dire $\frac{\partial \sigma}{\partial x} \delta x$ au second ordre près. La somme de ces forces est nulle donc :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} - \mu \frac{du}{dy} = 0 \quad \text{en } y = 0$$

Or :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \sigma_T G = -a$$

on obtient :

$$\frac{du}{dy} = -\frac{a}{\mu} \quad \text{en } y = 0.$$

Cette condition permet de déduire la constante d'intégration

$$A = -a/\mu$$

Le champ de vitesse de l'écoulement est donc :

$$u = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} (y^2 - h^2) - \frac{a}{\mu} (y + h)$$

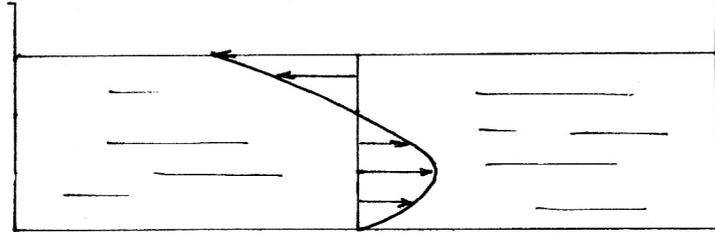
Le gradient de pression se détermine en écrivant une condition de conservation globale de la masse. On admet qu'en toute abscisse, le débit est nul, c'est-à-dire :

$$\int_{-h}^0 u dy = 0$$

Cette hypothèse conduit aux résultats :

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{3a}{2h}$$

$$u = -\frac{a}{4\mu h} (3y^2 + 4hy + h^2) = -\frac{a}{4\mu h} (3y + h)(y + h)$$

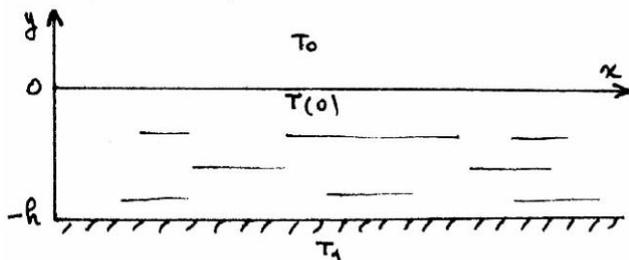


Profil de vitesse lorsque $T_2 > T_1$ c'est-à-dire $\sigma_2 < \sigma_1$

Ce traitement du mouvement de la couche superficielle et du liquide qu'elle surplombe appelle des critiques : les mouvements du liquide aux extrémités du récipient ne sont pas étudiés, les hypothèses conduisent à un gradient de pression thermodynamique non nul à la surface alors que la pression de la phase gazeuse est en principe uniforme. Ces défauts proviennent de nos hypothèses simplificatrices. Cependant l'allure du phénomène est bien décrite malgré tout. L'effet observé apparaît dès qu'un gradient thermique longitudinal est imposé, aussi petit soit-il.

Instabilité de Marangoni

Cela n'est plus le cas en présence d'un unique gradient transversal. Lorsque ce gradient est inférieur à une valeur critique, le régime est purement conductif. Au-dessus du gradient critique naît une instabilité dite de Marangoni les fluctuations, dues au mouvement Brownien, tendent à s'amplifier et donnent naissance à des tourbillons convectifs. Ceux-ci peuvent être couplés aux structures convectives de Rayleigh-Bénard reliées à la pesanteur et à la dilatation thermique.



En l'absence d'effet de pesanteur (couche mince) et en supposant une configuration bidimensionnelle le mouvement est gouverné par les équations suivantes :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)$$

avec les conditions aux limites :

$$y = -h: \quad u = v = 0, \quad T = T_1$$

$$y = 0 : \quad \sigma_T \frac{\partial T}{\partial x} - \mu \frac{\partial u}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} + \Lambda(T - T_0) = 0$$

en admettant une loi d'échange thermique à la surface. La solution purement conductive est :

$$u = v = 0, \quad T = T_1 - \frac{\Lambda(T_1 - T_0)}{1 + \Lambda h}(y + h) = T_1 + G(y + h)$$

On pose alors : $T = T_1 + G(y + h) + T'$, $p = p_0 + p'$, $u = u'$, $v = v'$,

les perturbations ainsi envisagées étant petites. On obtient, par substitution dans le système précédent, le système aux petites perturbations. On élimine alors p' et u' par dérivations successives et on pose :

$$v' = V(y, t) \cos Kx, \quad T' = \theta(y, t) \cos Kx$$

où K est un nombre d'onde constant inconnu. Le système obtenu est le suivant :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} - K^2 V \right) - \nu \left(\frac{\partial^4 V}{\partial y^4} - 2K \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + K^2 V \right) = 0, \quad \nu = \frac{\mu}{\rho}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - k \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} - K^2 \theta \right) + GV = 0$$

$$y = -h: \quad V = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial y} = 0, \quad \theta = 0$$

$$y = 0: \quad V = 0, \quad \mu \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \sigma_T K^2 \theta = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} - \Lambda \theta = 0$$

Les solutions stationnaires sont de la forme :

$$V = (Ay + B)e^{Ky} + (Cy + D)e^{-Ky}$$

$$\theta = -\frac{G}{4kK} \left\{ \left[-Ay^2 - \left(2B - \frac{A}{K} \right) + E \right] e^{Ky} + \left[Cy^2 + \left(2D + \frac{C}{K} \right) y + F \right] e^{-Ky} \right\}$$

Le respect des conditions aux limites impose :

$$\sigma_T G h^2 / k \mu = \frac{8Kh(\operatorname{ch} Kh + \Lambda h \operatorname{sh} Kh)(Kh - \operatorname{sh} Kh \operatorname{ch} Kh)}{(Kh)^3 \operatorname{ch} Kh - \operatorname{sh}^3 Kh}$$

On voit apparaître le nombre de Marangoni :

$$Ma = \sigma_T G h^2 / k \mu$$

et sa valeur critique Ma_c .

Nous ne donnerons pas ici une analyse plus détaillée de ce problème qui relève des techniques classiques utilisées pour les instabilités dans les fluides. Notons que la mise en évidence du nombre de Marangoni peut être faite directement par l'analyse dimensionnelle. Enfin, dans la réalité le phénomène est généralement tridimensionnel.

Notons que ces couplages entre la tension superficielle et l'écoulement de fluide ont lieu également en présence de gradients de concentration et justifient d'un traitement analogue.

CHAPITRE 6

NOTIONS SUR LES ÉCOULEMENTS TURBULENTS

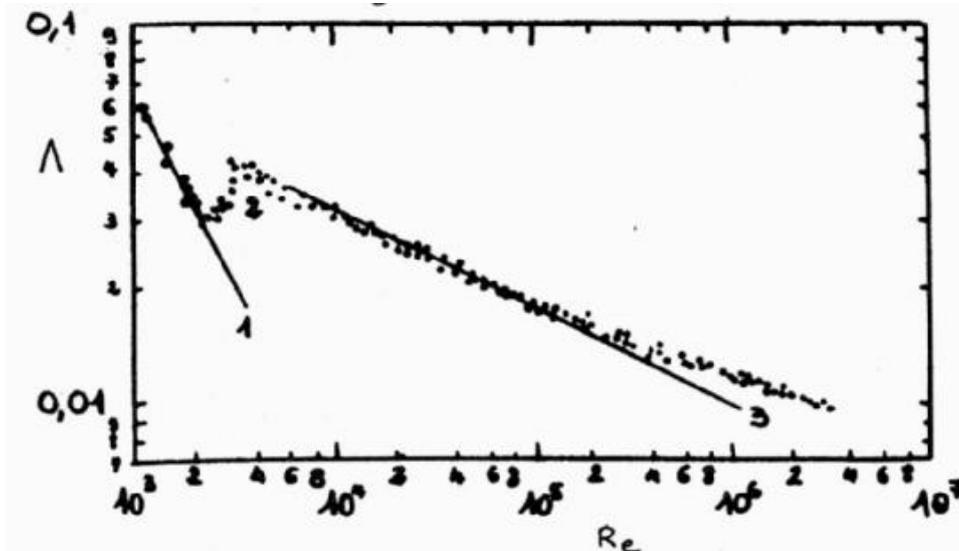
1. Le régime turbulent

L'existence d'un seuil à partir duquel certains écoulements présentent au cours du temps, des fluctuations importantes et désordonnées a été démontrée. L'expérience de Reynolds (1883) concerne l'écoulement de l'eau dans un tube de section circulaire. La turbulence est visualisée à l'aide d'un colorant. Tant que le nombre de Reynolds $Re = \rho VD/\mu$ est inférieur à 2000, le régime est laminaire et nous avons vu qu'alors le coefficient de perte de charge Λ était tel que :

$$\Lambda = \frac{D}{\rho V^2/2} \frac{\Delta p}{\Delta \rho} = \frac{64}{Re}$$

Après une zone de transition, l'augmentation du nombre de Reynolds conduit à une variation différente de Λ , même en l'absence de rugosité de surface :

$$\Lambda \cong \frac{0,3}{Re^{1/4}}$$



Dans le cas d'une plaque plane parallèle à la vitesse moyenne de l'écoulement t, on observe le développement d'une couche limite visqueuse à partir du bord d'attaque de la plaque, au delà de l'épaisseur $\delta(x)$ de cette couche, l'écoulement est celui d'un fluide parfait. On définit le coefficient de frottement local à la paroi par :

$$C_f(x) = \tau(x) / \left(\frac{1}{2} \rho V_\infty^2 \right)$$

et le coefficient de frottement moyen jusqu'à l'abscisse L :

$$C_{fm} = \frac{1}{L} \int_0^L C_f(x) dx$$

Entre les abscisses $x=0$ et x_T , la couche limite est laminaire et l'on trouve : $C_{fm} = 1,328/\sqrt{Re}$ avec : $Re = \rho VL/\mu$. Au-delà de x_T , la couche limite devient turbulente. En réalité il n'y a pas d'abscisse x_T bien précise, mais une zone de transition laminaire turbulente. Si la couche était turbulente depuis le bord d'attaque, on trouverait $C_{fm} = 0,074/Re^{0,2}$.

Comme l'écoulement est turbulent à partir de x_T on a :

$$C_{fm} = 0,074/Re^{0,2} - (x_T/L) \left(0,074/Re^{0,2} - 1,328/\sqrt{Re_T} \right)$$

avec $Re_T = \rho V x_T / \mu$.

Les résultats diffèrent en fait à cause de l'étendue de la zone de transition et une incertitude se présente sur la valeur de x_T . D'autre part, aux grands nombres de Reynolds la formule $Re^{-0,2}$ n'est plus valable et on trouve plutôt une loi de Schultz-Grunow en $(\log Re)^{-0,2}$ pour le coefficient de frottement local, de sorte que la formule la plus convenable est celle de Prandtl-Schlichting :

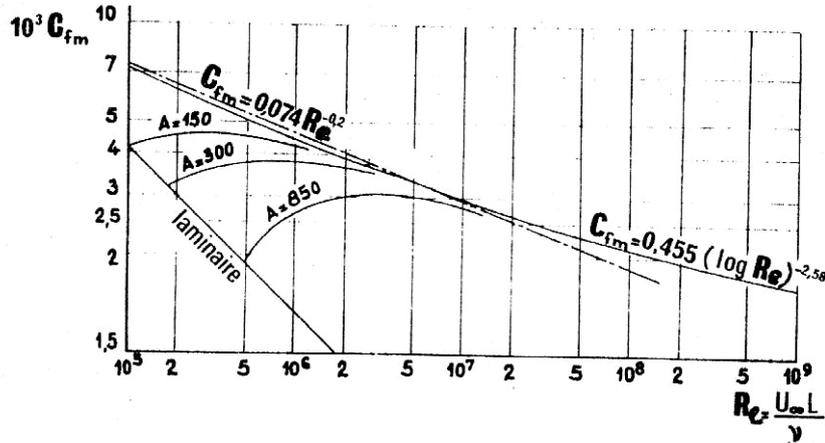
$$C_{fm} = 0,455 (\log Re)^{-2,58} - 2A Re^{-1}$$

valable jusqu'aux valeurs $Re \cong 10^9$

Le coefficient A dépend du nombre de Reynolds de transition Re_T suivant le tableau :

Re_T	10^5	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	10^6	$3 \cdot 10^6$
A	150	525	850	1650	4350

La figure suivante indique les résultats :



Pour une plaque rugueuse de rugosité homogène d'épaisseur e , la rugosité relative sera

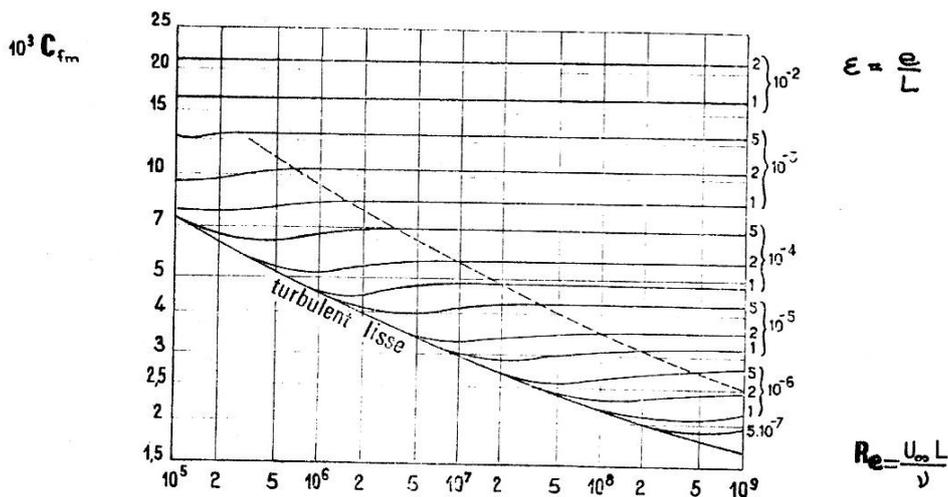
$$\varepsilon_\delta = e/\delta$$

où δ est l'épaisseur de la couche limite.

Pour des rugosités relatives inférieures à 1/3, la paroi est aérodynamiquement lisse L'épaisseur δ de couche limite étant une fonction croissante de la distance x au bord d'attaque, il s'en suit que la plaque sera rugueuse au début et pourra apparaître lisse ensuite.

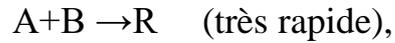
Dans la zone rugueuse, on pourra utiliser ici la loi de Droblenkov :

$$C_f = 0,0139 \varepsilon^{1/7} \text{ avec } \varepsilon = e/L.$$

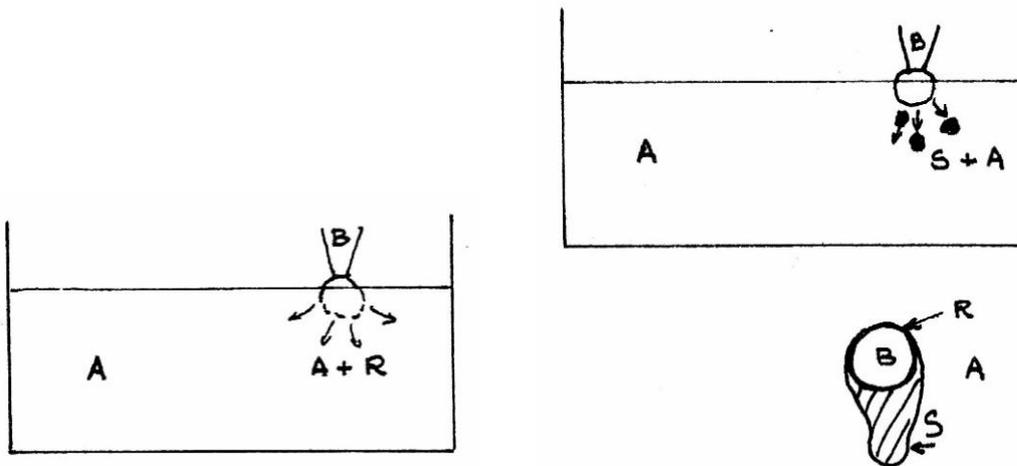


La turbulence n'est pas sans effets sur les réactions chimiques. Les petites échelles de turbulence sont responsables de ce que l'on appelle le micromélange en génie chimique. L'exemple suivant montre l'importance de micro- mélange pour le déroulement d'une réaction chimique. Il s'agit de la précipitation

du sulfate de baryum par les ions H^+ à partir d'un complexe stable en milieu basique utilisée au Laboratoire du génie de la Réactivité chimique à Nancy. Les espèces A et B sont liquides ainsi que le produit intermédiaire R, S désigne le sulfate de baryum. On a les deux réactions concurrentes :



Une goutte de B est injectée dans le liquide A, la figure indique les deux situations extrêmes qui peuvent se produire suivant la qualité de l'agitation turbulente du liquide A.

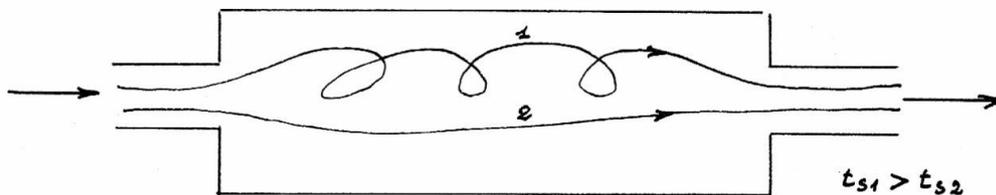


Micromélange efficace à l'échelle moléculaire au point d'injection de la goutte de B dans le liquide A. B est toujours en contact avec A, pas avec R. Le précipité S ne peut pas se former.

Micromélange imparfait B s'entoure de R, R réagit avec B pour former le précipité S

La quantité de S produite permet de mesurer l'indice de ségrégation du mélange qui est d'autant plus élevé que le micromélange est plus imparfait.

Les grandes échelles de turbulence n'agissent pas directement sur la réaction mais sont responsables du temps de séjour des espèces dans un réacteur ouvert pour lequel on aura à déterminer une distribution des temps de séjour t_s .



2. Instabilités de l'écoulement laminaire

De nombreuses situations peuvent conduire à l'instabilité d'un écoulement laminaire. On sait que pour des nombres de Rayleigh élevés, les tourbillons de Rayleigh-Bénard deviennent fluctuants. Ce phénomène se produit également aux points de bifurcation entre deux régimes stables.

Les sources d'instabilité sont multiples. En écoulement de fluide simple nous retiendrons l'instabilité de cisaillement et nous évoquerons l'instabilité de flamme plissée pour illustrer le cas réactif.

2.1 L'instabilité de cisaillement

Limitons-nous pour l'instant aux cas où les termes visqueux sont en compétition avec les termes d'inertie. Le régime turbulent ne peut apparaître à partir du régime laminaire que si celui-ci est instable. On a affaire ici à une "instabilité de cisaillement". Dans d'autres cas, une série d'étapes (régimes périodiques) précède l'apparition de la turbulence (mouvements désordonnés). C'est ce qui se passe par exemple pour l'expérience de Bénard qui ne sera pas étudiée ici. Supposons que l'écoulement laminaire soit caractérisé par le profil de vitesse (non perturbé) $u = U(y)$, la vitesse v étant nulle et l'écoulement étant plan. On sait qu'alors la pression P est une fonction linéaire affine de l'abscisse x et qu'elle vérifie :

$$\frac{dP}{dx} = \nu \frac{d^2U}{dy^2}$$

L'écoulement perturbé sera tel que :

$$\begin{aligned} u &= U(y) + u' \\ v &= v' \\ p &= P(x) + p' \end{aligned}$$

Le fluide est supposé incompressible de sorte que l'équation de conservation de la masse permet d'écrire :

$$u' = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v' = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Etudions les perturbations du type : $\psi = \phi(y)e^{ik(x-ct)}$

Les équations de la quantité de mouvement deviennent

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial y} + U(y) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{dU}{dy} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p'}{\partial x} &= \nu \frac{\partial}{\partial y} (\Delta \psi) \\ -\frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x} - U(y) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p'}{\partial y} &= -\nu \frac{\partial}{\partial x} (\Delta \psi) \end{aligned}$$

Après élimination de p' on a :

$$\frac{\partial \Delta \psi}{\partial t} + U(y) \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{d^2U}{dy^2} = \nu \Delta (\Delta \psi)$$

Comme :

$$\Delta \psi = \left(\frac{d^2 \phi}{dy^2} - k^2 \phi \right) e^{ik(x-ct)}$$

On obtient :

$$\phi^{(4)} - 2k^2 \phi'' - k^4 \phi = \frac{ik}{\nu} [(U-c)(\phi'' - k^2 \phi) - U'' \phi]$$

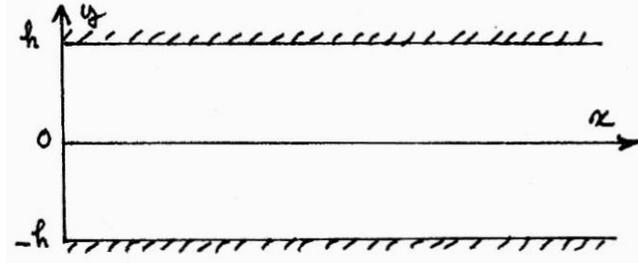
C'est l'équation d'Orr-Sommerfeld.

Le même problème étudié en fluide parfait ($\nu=0$) conduit à l'équation de Rayleigh :

$$(U-c)(\phi'' - k^2 \phi) - U'' \phi = 0$$

On démontre qu'une condition nécessaire pour qu'une instabilité se développe en fluide parfait est que le profil de vitesse U présente un point d'inflexion.

Démonstration (dans le cas d'un écoulement entre deux plans parallèles)



k réel, $c = c_r + ic_i$, $\phi = \phi_r + i\phi_i$, $\psi = \phi e^{kcy} e^{ik(x-ct)}$. Instabilité si $c_i > 0$.

$$(U-c)^{-1} = \gamma_r + i\gamma_i, \quad \gamma_r = \frac{U - c_r}{(U + c_r)^2 + c_i^2}, \quad \gamma_i = \frac{c_i}{(U + c_r)^2 + c_i^2}$$

$$\phi'' - k^2 \phi - U'' \phi (\gamma_r + i\gamma_i)$$

On sépare les parties réelle et imaginaire,

$$\phi''_r - k^2 \phi_r - U'' (\phi_r \gamma_r - \phi_i \gamma_i) = 0 \quad \phi_i$$

$$\phi''_i - k^2 \phi_i - U'' (\phi_r \gamma_i - \phi_i \gamma_r) = 0 \quad \phi_r$$

$$\phi_i \phi''_r - \phi_r \phi''_i + U'' (\phi_i^2 + \phi_r^2) \gamma_i = 0$$

$$\frac{d}{dy} (\phi_i \phi'_r - \phi_r \phi'_i) + U'' (\phi_i^2 + \phi_r^2) \gamma_i = 0$$

$$[\phi_i \phi'_r - \phi_r \phi'_i]_{-h}^{+h} + \int_{-h}^{+h} U'' (\phi_i^2 + \phi_r^2) \gamma_i dy = 0$$

$$v = \frac{\partial \phi}{\partial x} = i k \phi(y) e^{k c_i t} e^{i k (x - c_i t)}$$

$$\phi(h) = \phi(-h) = 0$$

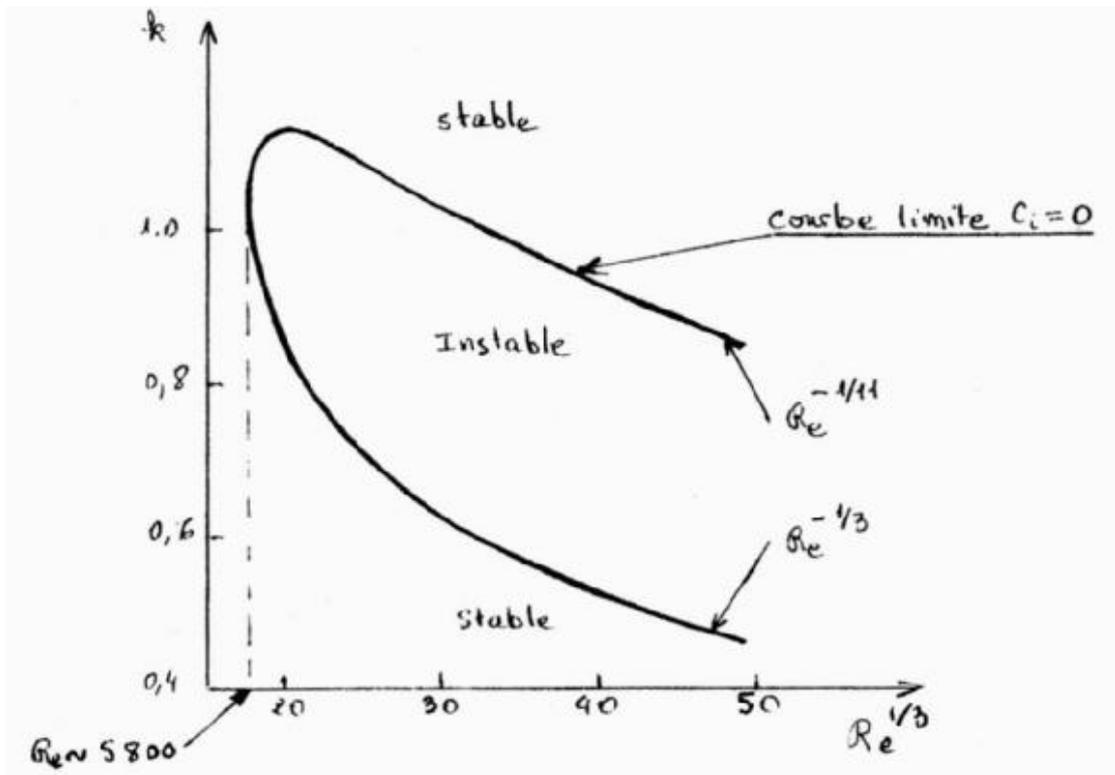
Le crochet est donc nul. Il reste :

$$\int_{-h}^{+h} U'' (\phi_r^2 + \phi_i^2) \gamma_i dy = 0$$

Si $c_i > 0$, donc si $\gamma_i > 0$, cette intégrale ne peut s'annuler que si U'' change de signe entre $y = -h$ et $y = +h$. $U(y)$ doit donc présenter un point d'inflexion.

L'étude est moins aisée lorsque $v \neq 0$ (équation d'Orr-Sommerfeld). Pour le problème de l'écoulement entre deux plans parallèles on peut procéder analytiquement ou numériquement pour chaque valeur de v et de k . On trouve la condition $c = F(k, v)$ pour qu'il existe des solutions non triviales vérifiant $u(\pm h) = v(\pm h) = 0$.

Le signe de c_i est donc celui de $\Im(F(k, v))$.



On trouve qu'il y a toujours instabilité pour $Re < 5800$. Des instabilités sont possibles pour certains nombres d'onde aux Re supérieurs. Enfin, la stabilité est retrouvée pour Re infini (les deux branches se rejoignent), ce qui prouve les limites de cette théorie linéarisée.

2.2 Instabilité thermodiffusive de la flamme laminaire

On peut facilement observer l'instabilité d'une flamme laminaire en faisant varier la composition d'une flamme de bec Bunsen. Au delà d'une valeur critique de la composition, le cône se transforme instantanément en un polyèdre. L'apparition spontanée des cellules n'est en fait observée que dans le cas de mélanges riches en hydrocarbures lourds (propane) ou pauvres en hydrocarbures légers (hydrogène), c'est-à-dire chaque fois que l'espèce qui limite la réaction est la plus légère.

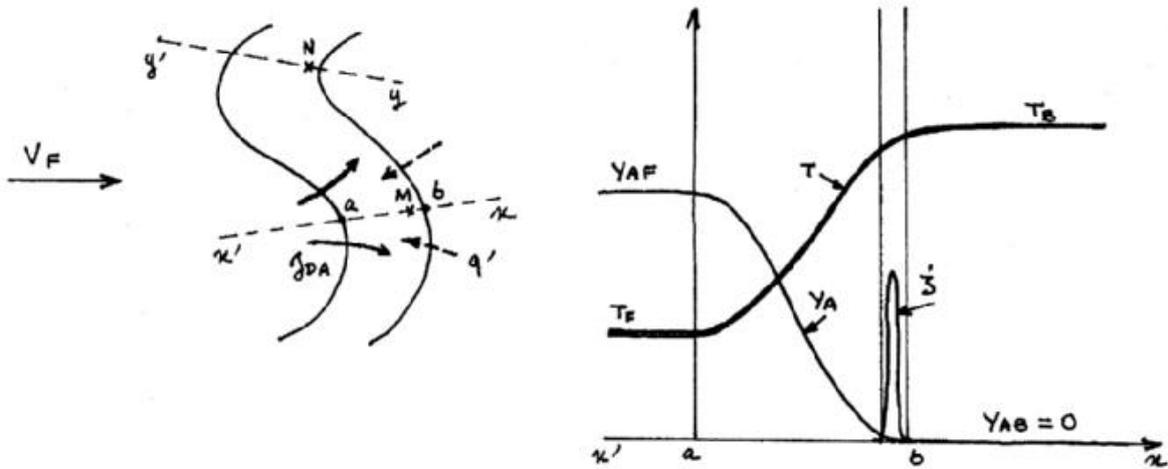
Considérons un mélange réactif d'espèces A et B diluées dans un gaz neutre, la composition étant loin de la stoechiométrie et l'espèce la plus légère A étant aussi la plus rare. Le développement de la réaction n'affecte alors sensiblement que cette espèce A. Le coefficient de diffusion de cette espèce est donc grand (voir chapitre 2) du fait de sa faible masse molaire et en conséquence, le nombre de Lewis :

$$Le_A = \frac{\lambda}{\rho \mathcal{D}_A c_p}$$

est petit devant ce nombre de Lewis de l'espèce B, plus lourde. La diffusivité thermique λ/C_p est, elle, indépendante des proportions de A et B du fait de la forte dilution du mélange.

La vitesse de déflagration d'une flamme plane laminaire est bien déterminée (voir chapitre 7). Localement, la flamme stable de Bunsen pourra être assimilée à une telle flamme plane. Supposons qu'une perturbation locale induise une déformation faisant apparaître des creux et des bosses.

La diffusion transverse de l'espèce A tend à diminuer la concentration C_A au point M de la surface de réaction située dans un creux. Au contraire la chaleur provenant des gaz brûlés diffuse vers l'intérieur. Mais dans ce cas où Le_A est petit, l'effet de diffusion de l'espèce A l'emporte et bien que la température s'élève en M, le taux de réaction ζ diminue, ce qui conduit à un abaissement de la vitesse de l'onde de combustion, c'est-à-dire de la célérité relative de la flamme par rapport aux gaz frais. La zone considérée va se creuser. L'inverse se produit au point N de la coupe $y'y$. Il y a instabilité de la flamme.

Coupe de la flamme $x'x$.

Si le nombre de Lewis était plus grand que l'unité, les effets de conduction thermique seraient plus forts que ceux de la diffusion moléculaire et il y aurait stabilité.

Ces effets d'instabilités donnent naissance à une autoturbulence thermo-diffusive par amplification de défauts.

Si l'écoulement amont des gaz frais est déjà turbulent il y aura interaction entre les deux phénomènes.

Remarque : L'étude du mouvement des flammes plissées turbulentes fait l'objet de recherches actuelles (Williams, Clavin, Joulin). Clavin et Joulin ont montré (1983) que dans le cadre de certaines hypothèses un seul scalaire mesurant l'étirement du front contrôle localement la forme et la dynamique de la flamme. Ce scalaire se décompose en deux termes représentant respectivement la contribution de la géométrie de la flamme (courbure du front avançant avec une vitesse normale prescrite) et celle de l'inhomogénéité de l'écoulement caractérisé par le tenseur des taux de déformation.

3. Coefficients de transfert et cinétique chimique turbulents (théorie statistique simplifiée)

Soit un paramètre $f(\vec{x}, t)$ de l'écoulement (pression, température, vitesse, concentration,...) . On peut définir la valeur moyenne :

$$\bar{f}(\vec{x}, t) = \langle f(\vec{x}, t) \rangle = \frac{1}{T} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} f(x, \tau) d\tau$$

où T est le temps d'échantillonnage choisi suffisamment grand pour que f en soit indépendant. Le paramètre f présente alors une valeur moyenne et une partie aléatoire f' . On a :

$$\begin{aligned} f &= \bar{f} + f', \quad \langle f' \rangle = 0, \quad \langle \bar{f} \rangle = \bar{f} \\ \overline{f'} &= 0, \quad \overline{\bar{f}} = \bar{f}, \quad \overline{k f} = k \bar{f}, \quad \text{si } k = \text{Cte} \\ \overline{f g} &= \bar{f} \bar{g} + \overline{f' g'}, \quad \overline{\partial f / \partial s} = \partial \bar{f} / \partial s \\ \left\langle \int f ds \right\rangle &= \overline{\int f ds} = \int \bar{f} ds \end{aligned}$$

Pour deux points M_1 et M_2 distants de ξ , de vitesses respectives u_1 et u_2 à l'instant t on définit un coefficient de corrélation :

$$R(\xi) = \overline{u'_1 u'_2} / \sqrt{\overline{u'^2_1}} \sqrt{\overline{u'^2_2}}$$

et une longueur de corrélation L donnant la dimension moyenne des tourbillons :

$$L = \int_0^\infty R(\xi) d\xi$$

Si $R(\xi)$ est indépendant de $M_1 M_2 = \xi = |\vec{\xi}|$ et de la direction de $R(\vec{\xi})$, la turbulence est dite isotrope.

La turbulence fait apparaître des termes de flux qui s'ajoutent aux flux moléculaires des différentes grandeurs intervenant du fait des phénomènes de transfert. L'équation du bilan :

$$\frac{\partial(\rho f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho f \vec{v} + \vec{j}_F) = \dot{W}_F$$

devient, par passage à la moyenne, dans le cas incompressible :

$$\rho \partial \bar{f} / \partial t + \rho \vec{\nabla} \cdot (\bar{f} \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_F + \vec{\nabla} \cdot \overline{f' \vec{v}'} = \overline{\dot{W}_F}$$

Ainsi l'équation de la quantité de mouvement fait apparaître le tenseur de Reynolds :

$$\rho \overline{\vec{v}' \otimes \vec{v}'}$$

qui s'ajoute aux pressions visqueuses pour donner la somme des viscosités moléculaire et turbulente :

$$-2\mu \vec{D} + \rho \overline{\vec{v}' \otimes \vec{v}'}$$

Une hypothèse simplificatrice consiste à admettre que les flux turbulents sont proportionnels aux forces généralisées correspondantes. On aura donc ici :

$$\overline{\rho u'v'} = -K_u \partial \bar{u} / \partial y$$

où K_u est un coefficient d'échange turbulent. Contrairement aux coefficients de transfert moléculaires, les coefficients d'échange turbulent ne dépendent pas que de l'état local du fluide mais des caractéristiques de l'écoulement. On peut rarement les supposer constants. Dans le cas d'un écoulement de Poiseuille turbulent, on admettra par exemple que K_u est une fonction de y . Il s'agit donc de coefficients semi empiriques dont le champ de validité est généralement très restreint, mais qui présentent l'avantage d'assurer la fermeture du système d'équations et de donner des indications qualitatives.

On définit ainsi les trois coefficients d'échange K_u , K_T et K_D tels que :

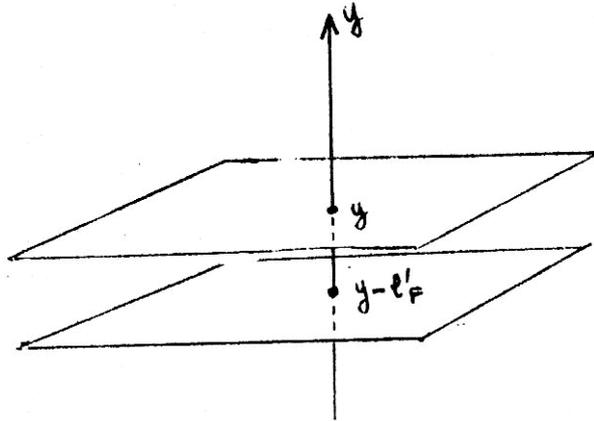
$$\begin{aligned} \langle (\rho \vec{v}) \otimes \vec{v}' \rangle &= -K_u \nabla \otimes \bar{\vec{v}} \\ \langle (\rho \vec{v}) h' \rangle &= -K_T \nabla \bar{h} \\ \langle (\rho \vec{v}) Y_j' \rangle &= -K_D \nabla \bar{Y}_j \end{aligned}$$

Ces relations sont valables également en fluide compressible. On peut introduire alors des nombres de Schmidt et de Prandtl turbulents :

$$Sc_t = K_u / K_D, Pr_t = K_u / K_T$$

Par analogie avec la théorie cinétique des gaz, on peut parler d'une longueur de mélange (analogue au libre parcours moyen). Prenons par exemple un transfert de la grandeur F dans la direction y . On admet que le transfert s'effectue par jets aléatoires de longueur ℓ_F' dans la direction Oy et on suppose que ces jets emportent avec eux la valeur moyenne $\bar{f}(y - \ell_F')$ de leur niveau d'origine, celle-ci étant conservée durant le trajet à l'issue duquel il y a remise en équilibre brutale avec la valeur moyenne du niveau d'arrivée $\bar{f}(y)$. A l'abscisse y , les fluctuations f' seront donc :

$$\begin{aligned} f' &= \bar{f}(y - \ell_F') - \bar{f}(y) \\ f' &\cong -\ell_F' \partial \bar{f} / \partial y \end{aligned}$$



Donc, en prenant en compte tous les jets aléatoires possibles et en effectuant la moyenne :

$$\langle (\rho \bar{v}') f' \rangle = -\overline{(\rho \bar{v}') l'_F} \partial \bar{f} / \partial y$$

On a donc:

$$K_F = -\overline{(\rho \bar{v}') l'_F}$$

Supposons ρ constant et les fluctuations u' du même ordre que les fluctuations v' . On a, en posant $f = u$:

$$u' \cong -l'_u \partial \bar{u} / \partial y \cong v'$$

$$K_u = \mu_t = \overline{(\rho \bar{v}') l'_u} = \rho (l'_u)^2 \partial \bar{u} / \partial y$$

En posant $L_p^2 = \overline{l_u'^2}$, L_p est la longueur de mélange de Prandtl. On peut l'interpréter comme la taille des tourbillons les plus efficaces pour effectuer le mélange.

Etudions maintenant les termes turbulents dus à la cinétique chimique. Soit la réaction chimique : $A + B \rightarrow C$.

Les taux de production des espèces sont :

$$\dot{W}_j = \nu_j \mathcal{M}_j k \rho Y_A Y_B / \mathcal{M}_A \mathcal{M}_B = \pm k_j Y_A Y_B$$

avec le signe (+) pour $j = C$

et le signe (-) pour $j = A$ ou B . On obtient pour la moyenne :

$$\overline{\dot{W}_A} = -k_1 \left(\overline{Y_A Y_B} + \overline{Y_A' Y_B'} \right) - \overline{Y_A k_1' Y_B'} - \overline{Y_B k_1' Y_A'} - \overline{k_1' Y_A' Y_B'}$$

On constate que, même lorsque k_1' est négligeable, le taux de production moyen est la somme de deux termes et peut être de ce fait très différent du taux de production calculé à partir des concentrations moyennes :

$$\overline{\dot{W}_A} = -k_1 \left(\overline{Y_A Y_B} + \overline{Y_A' Y_B'} \right)$$

En introduisant un temps caractéristique de diffusion τ_D et un temps chimique L_c on peut montrer que :

- a) Si $\tau_D \ll \tau_c$, c'est à dire si les réactions sont lentes ou que le système est parfaitement mélangé, le terme chimique turbulent est négligeable devant le terme de diffusion turbulente. Alors $\overline{Y_A' Y_B'} \cong 0$ et :

$$\overline{\dot{W}_A} = -k_1 \overline{Y_A Y_B}$$

- b) Si $\tau_c \ll \tau_D$, la réaction chimique est très rapide devant le phénomène de diffusion. Les espèces sont faiblement mélangées et à l'extrême elles ne se rencontrent pas. Un point de espace voit alternativement les espèces A ou B mais jamais les deux à la fois. Il en résulte que le taux de production est nul ce qui suppose que :

$$\overline{Y_A Y_B} = -\overline{Y_A' Y_B'}$$

- c) Entre ces cas extrêmes, le terme de corrélation $\overline{Y_A' Y_B'}$ a une valeur absolue comprise entre 0 et 1.

4. Quelques définitions relatives à la turbulence

Les traitements statistiques de la turbulence sont généralement plus sophistiqués que dans la présentation du paragraphe précédent 3.

La moyenne statistique d'une fonction aléatoire $f(\vec{x}, t)$ est obtenue à partir de N réalisations $f_i(\vec{x}, t)$ de sorte que :

$$\langle f \rangle(\vec{x}, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i(\vec{x}, t) \right)$$

Plus généralement on introduit une densité de probabilité $P(f|\vec{x}, t)$ et la moyenne devient :

$$\langle f \rangle(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{x}, t) P(f|\vec{x}, t) df$$

C'est la moyenne d'ensemble. On utilise également pour des couples de variables aléatoires, la densité $P(f|\vec{x}, t|\vec{x}', t')$ qui donne accès aux corrélations.

Lorsque la probabilité $P(f|\vec{x}, t)$ en un point ne dépend pas explicitement du temps, on est dans un cas de turbulence stationnaire. Lorsqu'elle ne dépend pas des variables d'espace, on se trouve dans un cas de turbulence homogène.

Il y a isotropie en cas d'invariance par rapport aux rotations. Expérimentalement, on ne dispose que d'une réalisation à des temps ou des positions variables,

On a donc recours à des moyennes spatio-temporelles plutôt qu'aux moyennes d'ensemble. La fonction de pondération étant désignée par $\phi(\vec{x}, t)$ on écrit :

$$\langle f \rangle(\vec{x}, t) = \int_{\vec{x}, t} f(\vec{\xi}, t) \phi(\vec{x} - \vec{\xi}, t - \tau) d\vec{\xi} d\tau$$

avec :

$$\int_{\vec{x}, t} \phi(\vec{x} - \vec{\xi}, t - \tau) d\vec{\xi} d\tau = 1 .$$

L'équivalence des moyennes d'ensemble et des moyennes spatio-temporelles nécessite la vérification de l'hypothèse d'ergodisme.

On introduit également, pour un couple de variables aléatoires, des moyennes spatio-temporelles en deux points.

Hypothèse de Taylor : Cette hypothèse n'est valable que dans le cas de faibles taux de turbulence $\overline{v_i v_j}^{1/2} \ll (\overline{v_i v_j})^{1/2}$. Elle consiste à supposer que, dans le cas homogène, le champ turbulent est figé et que les fluctuations sont transportées par le mouvement de vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$ supposée constante localement. On obtient donc une relation entre les dépendances spatiales et temporelles. Avec cette hypothèse il suffira donc de mesurer expérimentalement les fluctuations dans le temps à l'aide d'une sonde fixe. Les fluctuations spatiales en seront déduites en écrivant que :

$$f(t) = f(x/\bar{u}) \text{ et } d/dt \cong \bar{u} \partial/\partial x .$$

Echelles de la turbulence

L'échelle intégrale caractérise les grosses structures de la turbulence. Nous verrons au paragraphe 6.4 que l'énergie cinétique turbulente est distribuée suivant le nombre d'onde. La distribution spectrale, obtenue par transformation de Fourier dans le cas homogène est $E(k)$ par unité de masse et de nombre d'onde. On montre que l'échelle intégrale est égale à :

$$L = \frac{\pi E(0)}{2 \bar{u}^2}$$

$E(k)$ étant la distribution spectrale unidimensionnelle.

L'échelle des petites structures pourra être définie comme la taille à partir de laquelle les structures subissent fortement l'effet de la viscosité (région dissipative). On obtient ainsi la micro-échelle de Kolmogorov ℓ_K du paragraphe 6.

La micro-échelle de Taylor est intermédiaire entre l'échelle intégrale et l'échelle de Kolmogorov. Elle permet de relier les variances de gradients de fluctuations de vitesse aux variances de fluctuations de vitesse et on peut la définir comme :

$$\lambda = \left[\overline{u'^2} / \overline{(\partial u' / \partial x)^2} \right]^{1/2}$$

On montre, en analyse spectrale, qu'elle peut être déduite du spectre d'énergie $E(k)$:

$$\lambda^2 \int_0^\infty k^2 E(k) dk = \int_0^\infty E(k) dk .$$

5. Modèles en $k - \varepsilon$ (fermeture pour les termes de transfert)

Nous n'étudierons ici que le cas d'un fluide non réactif, mais des traitements analogues existent en présence de cinétique chimique. Rappelons que l'on a :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\bar{v}} = 0$$

$$\partial \vec{\bar{v}} / \partial t + \nabla \cdot (\vec{\bar{v}} \otimes \vec{\bar{v}}) + \nabla \cdot \overline{\vec{v}' \otimes \vec{v}'} + \frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{\nabla} \cdot (\nu \nabla \otimes \vec{\bar{v}}) = 0$$

La fermeture du système est obtenue si l'on connaît le coefficient de transfert turbulent μ_t et l'énergie cinétique moyenne de la turbulence. En effet, nous écrirons, plus justement qu'au paragraphe précédent :

$$\overline{\vec{v}' \otimes \vec{v}'} - (1/3) \overline{v'^2} \vec{\mathbf{1}} = -K_\nu \nabla \otimes \vec{\bar{v}}$$

dans le cas de la turbulence isotrope, le tenseur du premier membre étant celui des tensions turbulentes, de trace nulle. Le coefficient K_ν peut être évalué à partir de la longueur de mélange de Prandtl. Cependant, une théorie plus sophistiquée permet de le relier à l'énergie cinétique moyenne de la turbulence par unité de masse

$$\bar{k} = \overline{v'^2} / 2$$

et au taux de dissipation moyen de la turbulence :

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \rho_0 \nu \overline{\nabla \otimes \vec{v}' : \nabla \otimes \vec{v}'} \\ &= \rho_0 \nu \left\langle \frac{\partial v'_i}{\partial x_j} \frac{\partial v'_i}{\partial x_j} \right\rangle . \end{aligned}$$

On a alors :

$$K_v = \overline{v' \ell_u'} \cong a_v L \sqrt{k} ,$$

où a_v est un coefficient constant et L une longueur de mélange, qui peut être différente de L_p .

On peut montrer qu'aux grands nombres de Reynolds, le taux de dissipation est relié à L et à k par la relation :

$$\bar{\varepsilon} = c_1 k^{3/2} / L .$$

Il s'en suit que :

$$K_v = c_v \rho_0 k^2 / \bar{\varepsilon} \text{ où } c_v \rho_0 = a_v c_1 \text{ constant}$$

A partir des équations locales du bilan de la masse et de la quantité de mouvement, et grâce à des multiplications adéquates par v'_j et ses dérivées et passage à la moyenne, on obtient deux équations de bilan en k et $\bar{\varepsilon}$, qui font apparaître une série de termes de corrélation d'ordre 2 ou 3 et leurs dérivées. La fermeture du système s'obtient en négligeant certains de ces termes et en faisant des approximations pour les autres. Le résultat qui ne sera pas démontré ici est le suivant :

$$\begin{aligned} Dk/Dt &= \vec{\nabla} \cdot (K_v \nabla k / \sigma_k) + \bar{P}(k) - \bar{\varepsilon} / \rho_0, \quad D/Dt = \partial/\partial t + \langle \vec{v} \rangle \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \\ D\bar{\varepsilon}/Dt &= \vec{\nabla} \cdot (K_v \nabla \bar{\varepsilon} / \sigma_\varepsilon) + c_{\varepsilon 1} (\bar{\varepsilon}/k) \bar{P}(k) - c_{\varepsilon 2} \bar{\varepsilon}^2 / \rho_0 \bar{k} \end{aligned}$$

Dans les seconds membres de ces équations, les premiers termes sont des termes de flux, σ_k est un nombre de Prandtl turbulent d'énergie, σ_ε un nombre de Prandtl turbulent de dissipation. Les autres termes sont des termes de production et de destruction. On a : $\bar{P}(k) = -v_i \overline{v' \otimes v'} : \vec{\nabla} \otimes \vec{v}$.

Rappelons que :

$$K_v = c_v \rho_0 \frac{k^2}{\bar{\varepsilon}}$$

Les constantes ont été ajustées sur de nombreuses expériences et un bon choix semble être : $c_\mu = 0,09, \sigma_k = 1, \sigma_\varepsilon = 1,3, c_{\varepsilon 1} = 1,44, c_{\varepsilon 2} = 1,92$.

Les équations obtenues ne font plus intervenir les corrélations mais simplement les gradients de quantités moyennes. Elles sont couplées aux équations moyennes du bilan, l'ensemble du système pouvant être résolu par des méthodes numériques moyennant des conditions initiales et aux limites convenables.

Les modèles du type « $k - \varepsilon$ » sont critiquables. Ils donnent une solution triviale dans le cas homogène ($\bar{v} = \bar{0}$ en incompressible) et isotrope. Ils sont basés sur un formalisme un point et ne contiennent pas de ce fait toutes les informations spectrales.

Les modèles de « $k - \varepsilon$ » sont cependant fréquemment utilisés y compris dans les écoulements réactifs où se pose de plus le problème de la détermination des termes de production chimique moyens $\langle \dot{W}_j \rangle$.

6. Analyse spectrale et théorie de Kolmogorov

La transformation de Fourier

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} d\vec{x}$$

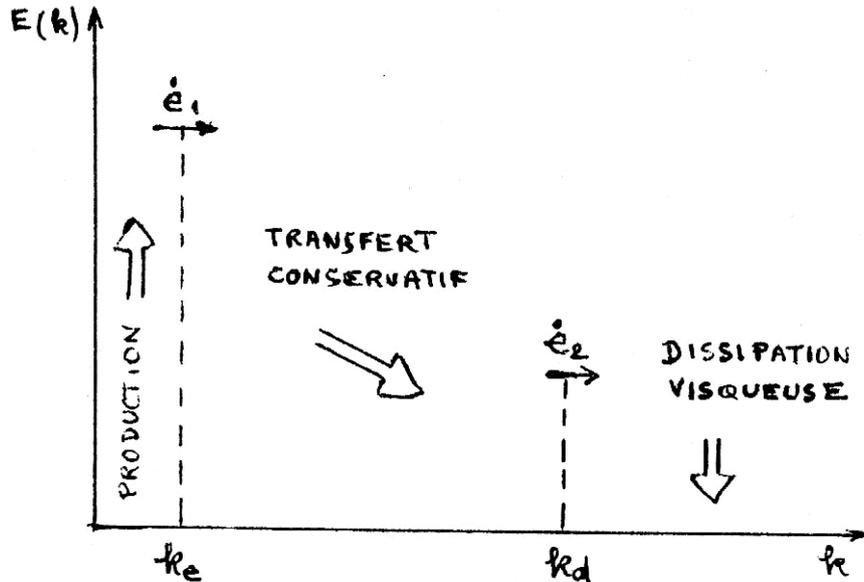
permet d'étudier la distribution en énergie des structures spatiales de la turbulence. L'inverse du nombre d'onde k définissant l'échelle de la turbulence, c'est-à-dire la taille des tourbillons. Nous n'entrerons pas dans le détail de la théorie spectrale que nous ne ferons qu'effleurer. Notons toutefois que les spectres d'énergie s'obtiennent aujourd'hui assez facilement par la voie expérimentale, On supposera ici que la turbulence est homogène et isotrope ($\langle \bar{v} \rangle = 0$ en particulier) que le fluide est incompressible et visqueux. De plus, l'évolution est libre et on néglige l'action des parois. On suppose enfin que les conditions initiales sont aléatoires.

On montre qu'alors le spectre d'énergie turbulente $E(k)$ comprend deux zones séparées par une zone de transition.

a) Une zone de faibles valeurs de k , c'est-à-dire une zone de gros tourbillons (taille k_e^{-1} où l'énergie est concentrée et qui peut être alimentée en énergie de façon stationnaire (par instabilité, interaction avec le mouvement moyen, forces extérieures, etc...) à un taux \dot{e}_1 .

b) Une zone de petites structures de taille $1/k_d$ (k_d , nombre d'onde de Kolmogorov) où l'énergie est dissipée par viscosité avec un taux \dot{e}_2

c) Les termes d'advection (en $\partial u_i u_j / \partial x_j$) assurent le transfert d'énergie entre les échelles de façon conservative.



Pour que la zone de transfert ait une étendue non négligeable, il est nécessaire que $k_d \gg k_e$ cela implique une condition sur les nombres de Reynolds. On définit un nombre de Re de la turbulence à partir de la taille k des tourbillons et d'une vitesse basée sur l'énergie $E(k)$ (qui est une énergie des fluctuations de vitesse par unité de volume et par unité de nombre d'onde). La quantité $[k E(k)/\rho]^{1/2}$ est donc la vitesse moyenne caractéristique des structures de dimension k et le nombre de Reynolds associé est donc :

$$Re = (1/\nu k)[k E(k)/\rho]^{1/2}$$

Pour $k=k_d$, les phénomènes dissipatifs deviennent de l'ordre de grandeur des phénomènes inertiels, si bien que $(Re)_d \approx 1$

$$(Re)_d = (1/\nu k_d)[k_d E(k_d)/\rho]^{1/2}.$$

Pour les grosses structures, on obtient $(Re)_e = (1/\nu k_e)[k_e E(k_e)/\rho]^{1/2}$ avec $E(k_e) > E(k_d)$ et $k_e \ll k_d$, il s'en suit que : $(Re)_e \gg (Re)_d \approx 1$.

Cette inégalité résume les conditions d'existence d'une zone de transfert où les mouvements sont indépendants des grosses échelles énergétiques, sources de la turbulence, et de la viscosité.

La théorie de Kolmogorov postule l'existence d'une telle zone et permet d'y déterminer le spectre $E(k)$ grâce à l'analyse dimensionnelle.

On suppose le régime quasi-stationnaire, les taux $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$ ont alors une valeur commune $\bar{\epsilon}$ qui est une énergie produite par unité de volume dans l'unité de temps (dimension $ML^{-1}T^{-3}$). On peut prendre comme paramètres caractéristiques du problème : $k, \frac{\bar{\epsilon}}{\rho}, \nu, \frac{E(k)}{\rho}$..

Il est d'usage de remplacer ν par une combinaison entre $\frac{\bar{\varepsilon}}{\rho}$ et ν ayant les dimensions d'une longueur : la longueur de Kolmogorov :

$$\ell_k = (\rho \nu^3 / \bar{\varepsilon})^{1/4}$$

On choisit alors comme grandeurs de base k et $\frac{\bar{\varepsilon}}{\rho}$. Les groupements Π se déduisent alors du tableau.

	k	$\bar{\varepsilon}/\rho$	ℓ_k	$E(k)/\rho$
L	-1	2	-1	3
M	0	0	0	0
T	0	-3	0	-2

On obtient

$$\Pi_l = k \ell_k$$

$$\Pi_E = k^{5/3} \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{\rho} \right)^{-2/3} \frac{E(k)}{\rho}$$

Le théorème de Vaschy-Buckingham nous donne : $\Pi_E = \psi(\Pi_l)$, ou encore :

$$E(k) = \rho^{1/3} \bar{\varepsilon}^{2/3} k^{-5/3} \Psi(k \ell_k)$$

Dans la zone inertielle, la viscosité n'intervient pas et l'on a :

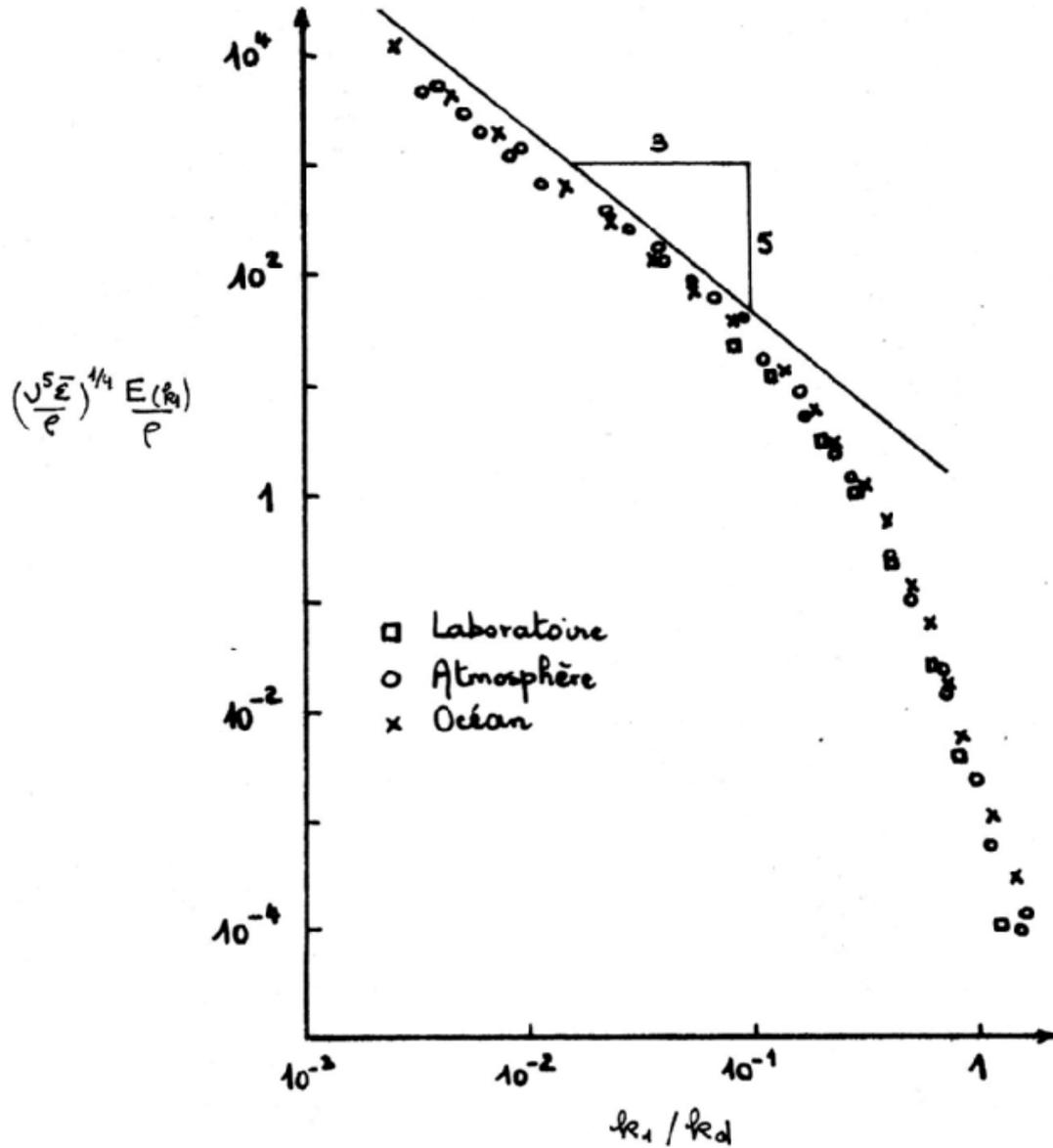
$$\Psi(k \ell_k) = c_k, \text{ constante de Kolmogorov, et :}$$

$$E(k) = c_k \rho^{1/3} \bar{\varepsilon}^{2/3} k^{-5/3}$$

L'expérience a confirmé cette loi pour les milieux non réactifs. La constante c_k est d'ordre 1,5.

La figure ci-dessous concerne le spectre unidimensionnel mais la loi est analogue dans le cas tridimensionnel avec une constante $48c_k/55$.

Remarque : En présence de réactions chimiques et notamment en combustion, la loi de décroissance en $k^{-5/3}$ est rarement vérifiée. Cela est certainement dû au fait que la turbulence n'est plus homogène et isotrope dans ce cas. D'autre part, d'autres paramètres s'ajoutent à ceux que nous avons pris en compte pour l'analyse dimensionnelle, notamment les termes de production chimique, de diffusion et de transfert thermique, mais aussi des paramètres géométriques.



Spectre unidimensionnel d'énergie montrant l'universalité de la loi de Kolmogorov

La zone inertielle est limitée par le nombre d'onde k_d qui, puisque $Re_d \approx 1$, est égal à :

$$k_d \approx E(k_d) / \rho v^2$$

Dans a zone inertielle on a donc pour $k = k_d$:

$$k_d \approx (\bar{\varepsilon}/\rho)^{2/3} (k_D^{-5/3} / \nu^2).$$

Il s'en suit que dans la zone dissipative :

$$E(k) = \rho^{1/3} \bar{\varepsilon}^{2/3} k^{-5/3} \psi(k/k_d)$$

D'autre part, le nombre de Reynolds des gros tourbillons est :

$$Re_e = (1/\nu k_e) \left[k_e \frac{E(k_e)}{\rho} \right]^{1/2} \Rightarrow Re_e \approx \left(\frac{k_e^{-4/3}}{\nu} \right) \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{\rho} \right)^{1/3} = (k_d/k_e)^{4/3} \gg 1$$

7. Classification des régimes turbulents de combustion

En régime laminaire et en écoulement incompressible stationnaire, on a

$$u \frac{\partial Y_j}{\partial x} - \mathcal{D} \Delta Y_j = \frac{\dot{W}_j}{\rho} \quad (\text{cas } v = w = 0)$$

Cette équation fait apparaître les trois temps caractéristiques définis à partir de la longueur de référence ℓ .

convection : $\tau_c = \ell/u$

diffusion : $\tau_D = \ell^2/\mathcal{D}$

chimie : $\tau_{ch} = \rho/\dot{W}$

L'épaisseur de combustion correspond à $\tau_c \approx \tau_D \approx \tau_{ch}$ et devient :

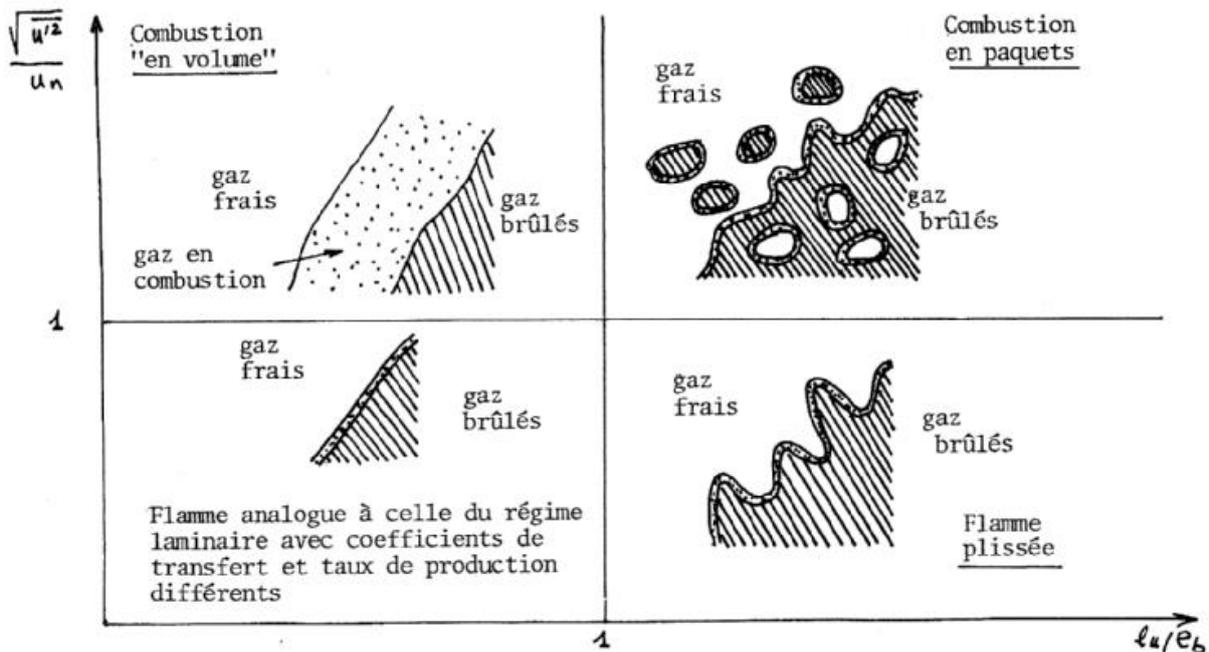
$$e_b = \sqrt{\frac{\rho \mathcal{D}}{\dot{W}}}$$

La vitesse normale de combustion est déduite également :

$$u_n \cong \sqrt{\frac{\mathcal{D} \dot{W}}{\rho}}$$

En régime turbulent on définit l'échelle ℓ_u de la turbulence et son intensité $\sqrt{u'^2}$.

Le tableau suivant (M. Barrère) permet de classer les divers types de combustion turbulente en première approximation :

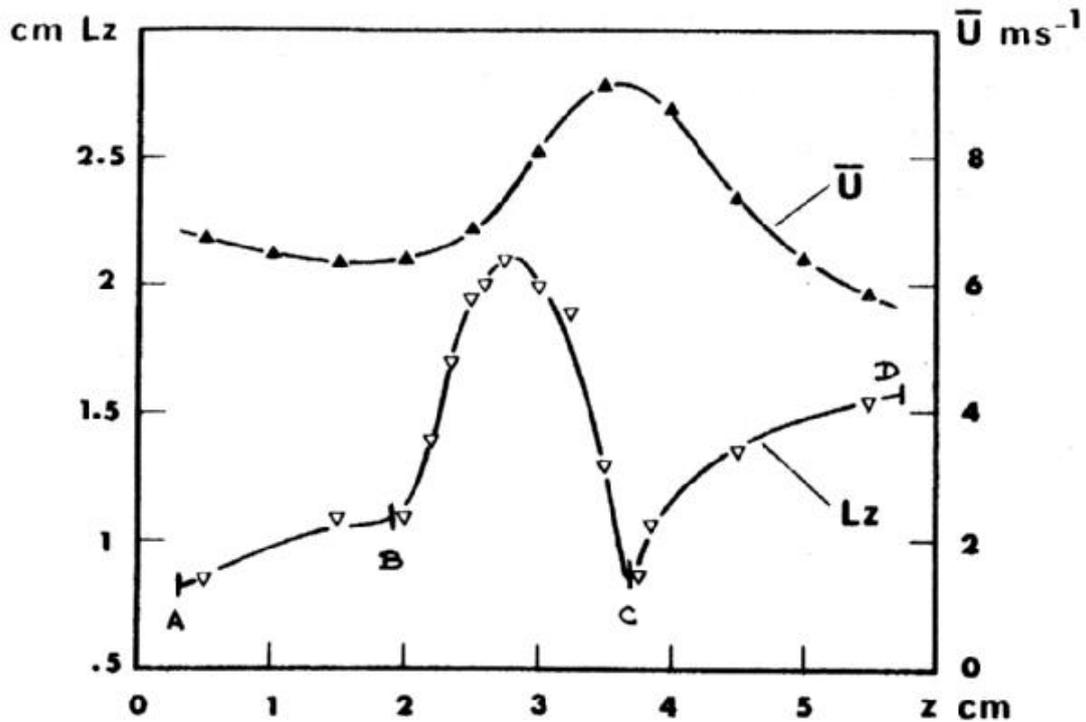


Cette classification n'est qu'indicative. En particulier, une certaine ambiguïté règne sur la longueur l_u . En effet, l'échelle de la turbulence n'est pas unique et on a plutôt affaire à une distribution de l'énergie turbulente suivant les échelles qui coexistent. Notons toutefois que les termes de flux turbulents tels que le tenseur de Reynolds ou les corrélations $\langle v'T' \rangle$ ou $\langle v'Y_j' \rangle$, sont plutôt liés aux grandes échelles des fluctuations alors que le taux de production chimique moyen $\langle \dot{W}_j \rangle$ est lié avant tout aux fluctuations à petite échelle.

La diversité des situations rencontrées en combustion montre qu'il est difficile d'envisager un traitement unique pour tous les écoulements turbulents avec réactions chimiques.

Exemple d'une flamme prémélangée de bec Bunsen

La flamme est obtenue à l'aide d'un brûleur fournissant des taux de turbulence relativement faibles. Dans certaines situations on observe une flamme plissée. La turbulence de l'écoulement amont (gaz frais) est modifiée à la traversée de la flamme. Si l'on mesure les fluctuations de vitesse en différents points à l'aide d'un dispositif d'anémométrie laser, on peut en déduire par un traitement approprié du signal les spectres d'énergie turbulente $E(k)$. L'échelle intégrale correspond aux petites valeurs du nombre d'onde k , elle peut être déduite directement des spectres d'énergie en chaque point. On observe le résultat suivant :



Z désigne l'altitude du point de mesure à partir de la sortie du brûleur, \bar{U} la vitesse moyenne suivant la verticale et L_z l'échelle intégrale. On constate une forte augmentation de L_z à la traversée de la flamme. L'origine de ce phénomène est à trouver dans les fluctuations de position du front de flamme instable. On observe entre les points B et C le passage de l'onde de déflagration dans la zone de mesure. L'effet incompressible se fait sentir en amont entre A et B. En C l'échelle intégrale retrouve sa valeur initiale, puis croît entre C et D sous l'effet de l'amortissement de la turbulence pour les petites échelles, accéléré par l'accroissement de viscosité ν lié à l'élévation de température.

3. Notions sur les fonctionnelles de distribution de probabilité (fermeture pour les termes de production)

Les termes de production chimique sont non linéaires. On ne peut leur appliquer des traitements analogues à ceux des phénomènes de transfert (coefficients de transfert turbulents) et ils ne peuvent être interprétés simplement par des théories du type de celle de Prandtl.

Les fonctionnelles de distribution de probabilité (FDP) sont définies sur un espace des phases comprenant les paramètres d'état de l'écoulement T , ν , Y_j , ainsi que le temps et l'espace. Soit $\vec{\zeta}$ le vecteur ayant pour composantes ces paramètres, on définit la FDP :

$$P(\vec{\zeta}, \vec{x}, t)$$

de la même manière qu'on l'a fait en 3.9.2.

Les quantités moyennes deviennent :

$$\overline{\varphi(x,t)} = \int_{\nu} \varphi P d\vec{\zeta}$$

sachant que :

$$\int_{\nu} P d\vec{\zeta} = 1$$

Connaissant la FOP on peut en déduire par exemple le taux de production moyen des espèces :

$$\langle \dot{W}_j \rangle = \int_{\nu} \dot{W}_j(\vec{\zeta}) P(\vec{\zeta}, \bar{x}, t) d\vec{\zeta}$$

Si les concentrations interviennent seules, $\vec{\zeta}$ aura pour composantes ces concentrations. Les flux de diffusion turbulente feront intervenir de plus la vitesse et il faudra utiliser alors des FDP dépendant des concentrations et des composantes de la vitesse. En principe les FDP sont surtout utilisées pour calculer les termes de production chimique, alors que les flux turbulents justifient d'autres méthodes de fermeture (méthodes en k - ε par exemple). Mais rien ne s'oppose a priori à ce que les flux soient déterminés par cette méthode à condition de connaître les FDP correspondantes.

La FDP vérifie une équation de bilan dans l'espace des phases analogue au bilan de population (3.10.2).

Pour obtenir les conditions de fermeture requises pour les équations de l'écoulement turbulent, il faut d'abord connaître le bilan de la FDP, ou alors se donner à l'avance une forme convenable de celle-ci (méthode des FDP présumées).

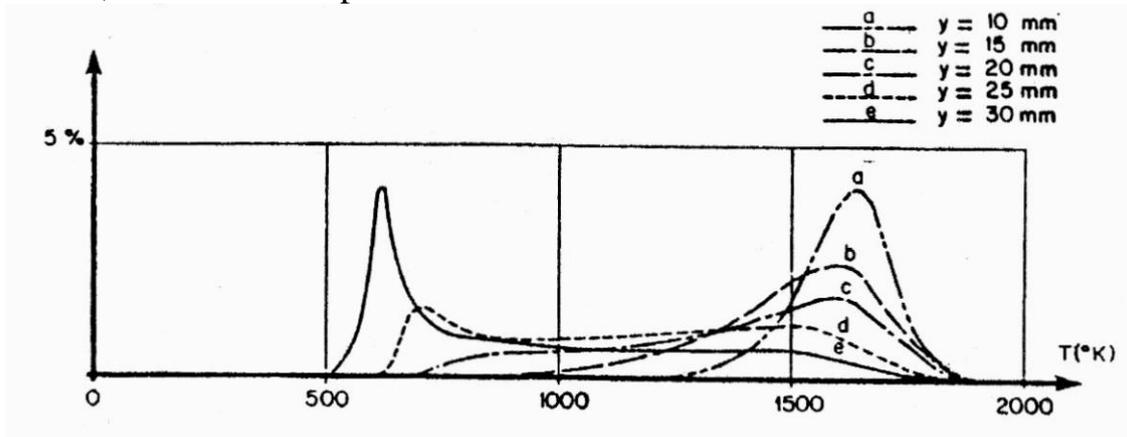
Parmi les équations du bilan de la FDP, nous ne citerons que la plus simple, due à Curl, où l'espace des phases ne comprend qu'une coordonnée de concentrations et ne dépend pas de \bar{x} :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(c,t)}{\partial t} + \alpha(P(c,t) - P_0(c,t)) + \frac{\partial}{\partial c} (\dot{W}(c)P(c,t)) = \\ 2\beta \left[\iint P(c',t)P(c'',t) \delta\left(\frac{c'+c''}{2} - c\right) dc' dc'' - P(c,t) \right] \end{aligned}$$

Le premier terme est la variation instationnaire de P, le second correspond à la convection, (est l'inverse d'un temps de séjour moyen et P est la FDP à l'entrée du réacteur. Le troisième terme correspond à la production chimique, c'est un terme de flux dans l'espace des phases. Enfin le second membre se rapporte aux interactions entre particules fluides en admettant que deux particules de concentration c' et c'' se réunissent pour former une troisième de concentration $\frac{c'+c''}{2}$ avec une fréquence β de coalescence-redispersion supposée constante.

Cette équation où l'on suppose $\rho = \text{Cte}$, ne prend pas en compte les inhomogénéités. D'autres modèles sont plus sophistiqués. Certains d'entre eux font intervenir les FDP en deux points. Le problème est de trouver les bonnes conditions de fermeture pour le bilan de la FDP et de résoudre ensuite l'équation.

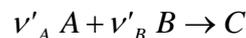
Les FDP peuvent être mesurées. En combustion, lorsque l'on a un mélange de gaz brûlés et de gaz frais, la FDP de température sera généralement bimodale, mais sa forme peut évoluer au cours de la réaction



Evolution de la FDP dans une flamme air-méthane (ONERA).

9. Exemple de résolution complète d'un problème d'écoulement turbulent réactif

La résolution numérique ne peut se faire que moyennant des approximations. Par exemple N. PETERS (1981) a traité le cas d'une flamme de prémélange en admettant une seule réaction :



de grande énergie d'activation. Si T_f est la température des gaz frais et T_b celle des gaz brûlés dans des conditions de combustion adiabatique complète, on pose :

$$\varepsilon = \frac{T_b^2}{E_a(T_b - T_f)}$$

où E_a est l'énergie d'activation de la réaction.

La température réduite :

$$\Theta = \frac{T - T_f}{T_b - T_f}$$

est écrite sous la forme

$$\Theta = 1 - \varepsilon y$$

et tous les termes dépendant de T sont développés asymptotiquement suivant le petit paramètre ε .

Comme il s'agit d'un écoulement compressible, les moyennes de Favre sont utilisées, sauf pour la masse volumique. On a ainsi :

$\overline{\rho \Theta} = \bar{\rho} \tilde{\Theta}$ où la barre désigne la moyenne classique et le tilde la moyenne de Favre, pondérée par la masse. Ainsi :

$\Theta = \tilde{\Theta} + \Theta''$, avec : $\overline{\rho\Theta''} = 0$, $\rho = \bar{\rho} + \rho'$, avec : $\overline{\rho'} = 0$

L'équation de l'énergie, pour $Le = 1$ (chapitre 7) devient :

$$\rho \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla \Theta - \nabla \cdot (\rho \mathcal{D} \nabla \Theta) = \frac{\Delta H}{c_p (T_b - T_f)} \dot{\zeta}$$

avec $\dot{\zeta} = k(T) Y_A Y_B = B Y_A Y_B e^{\frac{E_a}{RT}}$
(réaction d'ordre 2).

On montre que pour $Le = 1$ Y_A et Y_B sont des fonctions linéaires de Θ .

On pose $S = v'_A \mathcal{M}_A \frac{\dot{\zeta}}{\rho}$, vitesse de consommation du combustible A.

Les équations obtenues pour $\tilde{\Theta}$ et Θ''^2 sont :

$$\bar{\rho} \tilde{v}_\alpha \frac{\partial \tilde{\Theta}}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(-\bar{\rho} v''_\alpha \tilde{\Theta}'' \right) + \bar{\rho} \frac{-\Delta H}{v'_A \mathcal{M}_A c_p (T_b - T_f)} \tilde{S}$$

$$\bar{\rho} \tilde{v}_\alpha \frac{\partial \Theta''^2}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\bar{\rho} v''_\alpha \tilde{\Theta}''^2 \right) + 2\bar{\rho} v''_\alpha \tilde{\Theta}'' \frac{\partial \tilde{\Theta}}{\partial x_\alpha} - 2\bar{\rho} \tilde{\varepsilon}_\Theta + 2\bar{\rho} \frac{-\Delta H}{v'_A \mathcal{M}_A c_p (T_b - T_f)} \Theta'' \tilde{S}''$$

Les termes de flux sont modélisés comme suit :

$$v''_\alpha \tilde{\Theta}'' = -D_t \frac{\partial \tilde{\Theta}}{\partial x_\alpha}, \quad v''_\alpha \tilde{\Theta}''^2 = -D_t \frac{\partial \tilde{\Theta}''^2}{\partial x_\alpha}$$

et la dissipation est écrite

$$\tilde{\varepsilon}_\Theta = \frac{c_1}{2} \frac{v_{t,f}^2}{\bar{\rho}^2 D_t} \tilde{\Theta}''^2$$

où $\left(\frac{\tilde{\Theta}''}{v_{t,f}} \right)^2$ est le carré de la vitesse de flamme turbulente, c_1 est supposé constant.

Les termes de production \tilde{S} et Θ''^2 sont calculés à l'aide de la densité de probabilité en fonction β :

$$P(x) = x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}$$

Cette FDP présumée présente l'avantage d'une forme évolutive suivant α et β et est compatible avec les observations expérimentales. D'autre part, α et β sont reliés à la moyenne \bar{x} à la variance $\overline{x'^2}$:

$$\begin{aligned} \alpha &= \gamma x, & \beta &= (1-x)\gamma \\ \gamma &= \alpha + \beta = \frac{\bar{x}(1-\bar{x})}{\overline{x'^2}} - 1 \\ \alpha, \beta, \gamma &> 0 \end{aligned}$$

On a alors :

$$\tilde{S} = \int_0^1 S(\Theta) \tilde{P}(\Theta) d\Theta$$

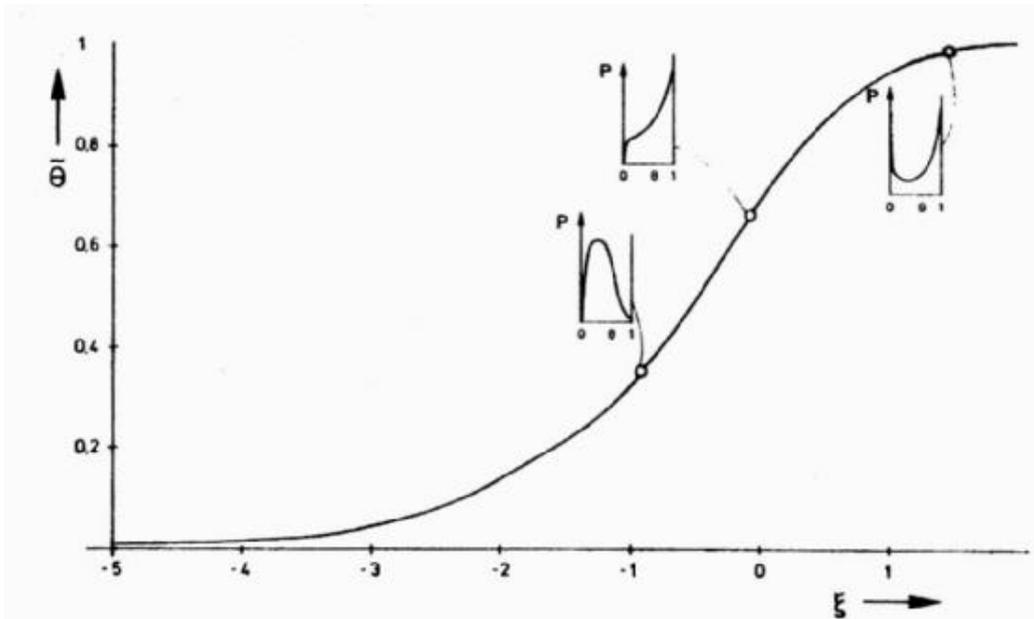
$$\Theta'' S'' = \int_0^1 \Theta S(\Theta) \tilde{P}(\Theta) d\Theta - \tilde{\Theta} \tilde{S}$$

avec : ,

$$\tilde{P} = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} (1 - \hat{\alpha}y)(\varepsilon y)^{\beta-1}, \quad \hat{\alpha} = (\alpha - 1)\varepsilon$$

Ces termes sont calculés suivant des développements asymptotiques en ε .

Les calculs numériques permettent de résoudre les équations du problème moyennant la donnée des conditions aux limites. La solution est représentée sur la figure en $\Theta(\xi)$, ξ étant une variable adimensionnelle d'espace normale à la flamme supposée plane.



On peut remarquer l'évolution de la FDP à la traversée de cette flamme. Ces quelques aperçus de la turbulence montrent la complexité du problème. Nous n'avons qu'évoqué quelques méthodes : analyse spectrale, modélisations en $K - \varepsilon$, FDP. Il en est d'autres, les méthodes Lagrangiennes par exemple dont nous n'avons pas parlé. Les recherches actuelles tendent à perfectionner les modèles existant et à confronter les résultats théoriques aux mesures expérimentales. D'autres recherches portent sur le comportement des grosses structures stables ou instables dans l'écoulement. Enfin l'interaction entre les effets dynamiques et chimiques n'est pas complètement élucidée.

Néanmoins les connaissances actuelles sont largement utilisées dans la pratique et même si de progrès restent à faire, on est en mesure d'étudier correctement de nombreuses situations pratiques.

CHAPITRE 7

REACTEURS CHIMIQUES

1. Réacteurs idéaux. Réacteurs réels

Un réacteur chimique au sens large est une zone de l'espace où peut avoir lieu une transformation chimique. Cette définition recouvre une très grande variété de situations : chimie industrielle, propulseurs d'aéronefs, de fusées, moteurs chimiques, etc.

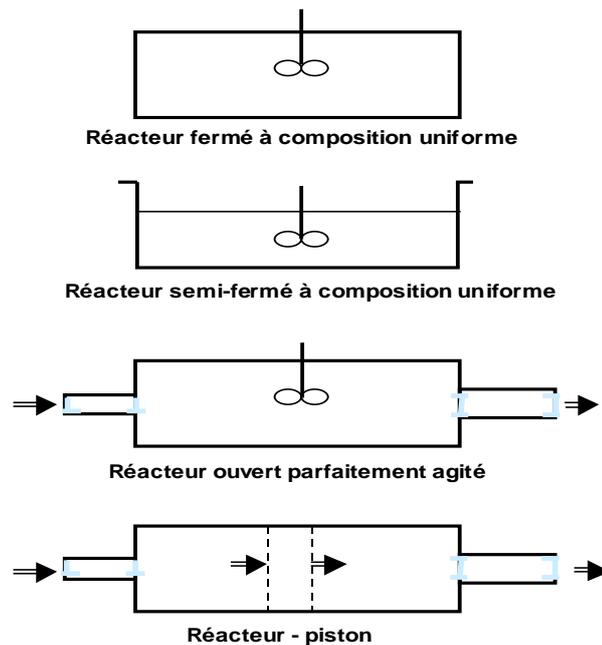
La configuration d'un réacteur dépend de nombreux facteurs liés à la nature chimique de la transformation qui s'y opère : réaction homogène ou hétérogène, écart à l'équilibre, présence de catalyseurs, turbulence, état thermodynamique (pression, température, etc.).

L'étude des réacteurs réels nécessite la mise au point de techniques expérimentales et de moyens d'investigation théoriques. Le temps de séjour des espèces chimiques dans un réacteur est une notion importante et l'étude de la distribution des temps de séjour permet souvent d'aborder le processus dans toute sa complexité. L'étude de cas extrêmes, c'est à dire de réacteurs idéaux, est avantageuse du fait de leur plus grande simplicité et parce qu'ils constituent souvent une bonne approche des cas réels.

Il est souvent illusoire de vouloir résoudre, sans hypothèse simplificatrice, les équations du bilan local. On a recours généralement à des bilans globaux prenant en compte les caractéristiques principales des réacteurs. Dans certains cas on pourra par exemple négliger les phénomènes de transfert (conduction thermique, diffusion, viscosité). Parfois - c'est le cas des réacteurs isothermes - seule l'équation du bilan des espèces sera utilisée.

Pour un réacteur idéal dit “parfaitement agité” on distingue seulement des conditions d’entrée et celles, uniques, du réacteur lui-même qui sont aussi les conditions de sortie. Cette hypothèse n’est plus valable pour un réacteur “piston” où l’on suppose que l’écoulement a lieu par tranches successives, jusqu’à la sortie. Enfin, dans la plupart des cas envisagés dans ce chapitre les effets de la variation de pression et de la viscosité seront négligés de sorte que l’équation de la quantité de mouvement ne sera pas utilisée.

A titre d’exemple, citons quelques réacteurs idéaux :



Nous étudierons le régime permanent et parfois le régime transitoire et la stabilité des points de fonctionnement.

2. Réacteur chimique homogène à mélange parfait

Pour un réacteur ouvert homogène à mélange parfait, nous utiliserons les équations de bilan global du chapitre 3 (paragraphe 10. 1) :

$$\frac{dm_j}{dt} = \dot{m}_{je} - \dot{m}_{js} + R_j, \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j \dot{m}_{je} h_{je} - \sum_j \dot{m}_{js} h_{js} - \dot{Q}(T)$$

Par mélange parfait on entend que les paramètres thermodynamiques et chimiques sont les mêmes en tout point du réacteur, une fois franchie la section d'entrée. En particulier, $T_s=T$, $h_{js}=h_j$, $C_{js}=C_j$. Dans le cas envisagé nous admettons que la quantité p/ρ est approximativement constante, de sorte que, V étant le volume du réacteur $dE/dt \simeq dH/dt$ avec $H = V \sum_j \rho_j h_j$. Enfin les débits masse sont supposés proportionnels aux masses volumiques de sorte que, \dot{q} étant le débit volume :

$$\dot{m}_j = \rho_j \dot{q}$$

En posant :

$$\tau^{-1} = \frac{\dot{q}}{\mathcal{V}}$$

temps de passage, égal à un temps de séjour moyen, on a :

$$\begin{cases} \tau d\rho_j/dT = \rho_{je} - \rho_j + \tau \dot{W}_j \\ \tau d\left(\sum_j \rho_j h_j\right)/dt = \sum_j (\rho_{je} h_{je} - \rho_j h_j) - \dot{Q}/\dot{q} \end{cases}$$

compte tenu que $R_i = \mathcal{V} \dot{W}_j$.

En présence d'une seule réaction chimique :

$$\dot{W}_j = \nu_j \mathcal{M}_j \dot{\zeta}$$

où $\dot{\zeta}$ est le taux de réaction en moles/par unité de temps. On a aussi :

$$d\rho_j = \nu_j \mathcal{M}_j d\zeta$$

où ζ est le degré d'avancement de la réaction tel que :

$$\rho_j = \rho_{je} \nu_j \mathcal{M}_j \zeta$$

L'équation de bilan des espèces s'écrit donc :

$$\tau d\zeta/dt = -\zeta + \tau \dot{\zeta}$$

Pour l'équation de l'énergie on tient compte de :

$$h_j = (q_f^0)_j + \int_{T^0}^T c_{p,j} dT$$

d'où :

$$d\left(\sum_j \rho_j h_j\right)/dt = \sum_j (h_j d\rho_j/dt + \rho_j c_{p,j} dT/dt)$$

On a :

$$\begin{aligned}\sum_j h_j d\rho_j/dt &= \sum_j h_j [(\rho_{je} - \rho_j)/\tau + \dot{W}_j] \\ &= \sum_j h_j [(\rho_{je} - \rho_j)/\tau + v_j \mathcal{M}_j \dot{\zeta}] \\ &= \sum_j h_j (\rho_{je} - \rho_j)/\tau + \dot{\zeta} \sum_j v_j \mathcal{M}_j h_j\end{aligned}$$

Soit, en appelant ΔH l'enthalpie molaire moyenne de la réaction :

$$\Delta H = \sum_j v_j \mathcal{M}_j h_j$$

en posant :

$$\rho c_p = \sum_j \rho_j c_{p,j}$$

on obtient :

$$\sum_j (\rho_{je} - \rho_j) h_j - \tau \Delta H \dot{\zeta} + \rho c_p \tau dT/dt = \sum_j (\rho_{je} h_{je} - \rho_j h_j) - \dot{Q}/\dot{q}$$

En simplifiant et en posant :

$$\sum_j \rho_{je} (h_{je} - h_j) = \sum_j \rho_{je} \int_T^{T_e} c_{p,j} dT \cong \rho c_p (T_e - T)$$

on a :

$$\tau dT/dt = T_e - T + \Delta^* \tau \dot{\zeta} - Q^*$$

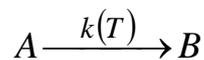
avec :

$$\Delta^* = \Delta H / \rho c_p, \quad Q^* = \dot{Q} / \rho c_p \dot{q}$$

Le système définissant le comportement du réacteur est donc :

$$\begin{cases} \tau d\zeta/dt = -\zeta + \tau \dot{\zeta}, \\ \tau dT/dt = T_e - T + \Delta^* \tau \dot{\zeta} - Q^*. \end{cases}$$

Etudions le cas d'une réaction d'ordre un :



avec :

$$k(T) = k_0 e^{-T_a/T}$$

On a :

$$\dot{\zeta} = k_0 e^{-T_a/T} C_A = k_0 e^{-T_a/T} (C_{A0} - \zeta)$$

et en posant $X = \zeta / C_{A0}$, on trouve

$$\dot{\zeta} = C_{A0} k_0 e^{-T_a/T} (1 - X)$$

Admettons que la loi d'échange thermique soit :

$$Q^* = K(T - T_0)$$

où T_0 est la température extérieure, et posons :

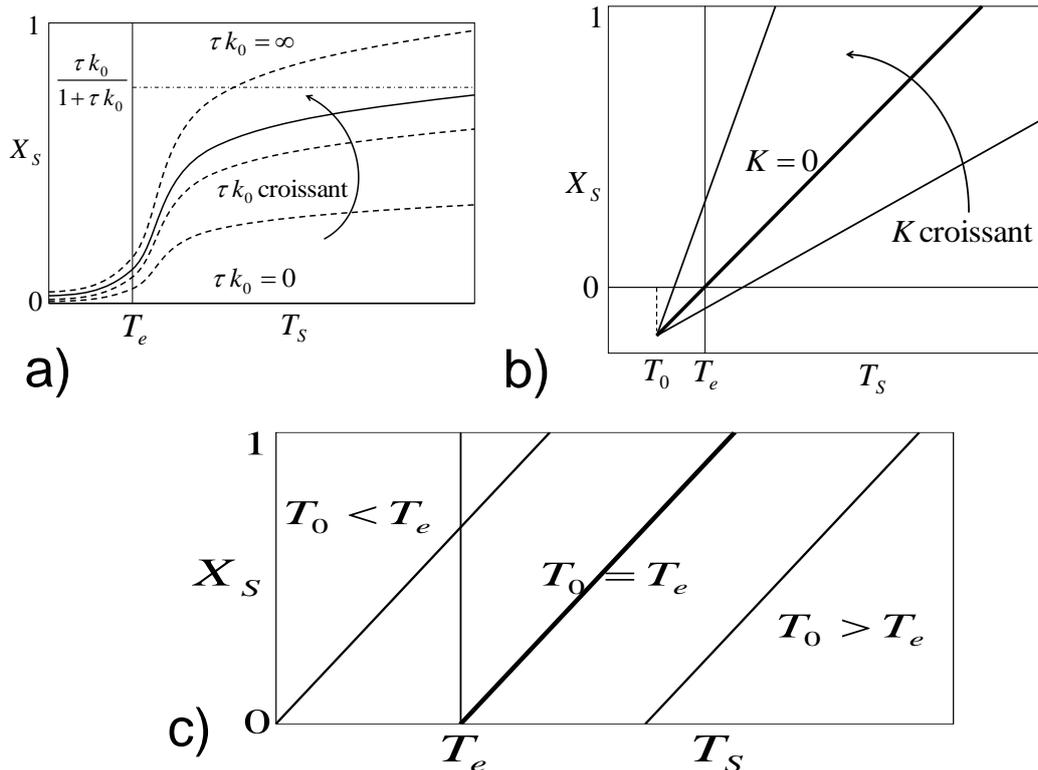
$$\begin{cases} f(X, T) = k_0 e^{-T_a/T} (1 - X) \\ T^* = \Delta^* C_{A0} \end{cases}$$

Les équations de bilan prennent la forme :

$$\begin{aligned} \tau dX/dt &= -X + \tau f(X, T), \\ \tau dT/dt &= T_0 - T + \tau T^* f(X, T) - K(T - T_0) \end{aligned}$$

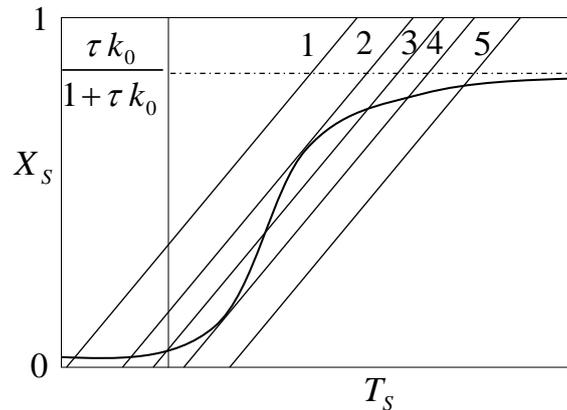
Le régime stationnaire (indice s) est caractérisé par les deux équations suivantes dans le plan (T_s, X_s) :

$$\begin{aligned} X_s &= \tau k_0 e^{-T_a/T_s} / (1 + \tau k_0 e^{-T_a/T_s}) \\ X_s &= (K + 1) T_s / T^* - (T_0 + K T_s) / T^* \end{aligned}$$



- Influence de τk_0 qui est analogue à un nombre de Damköhler $D_a = \tau/\tau_{chim}$.
A T_s donné, plus τk_0 est grand (réaction rapide ou écoulement lent) plus X_s est grand.
- Influence du coefficient d'échange thermique K à T_0 et T_e donnés (ici $T_0 < T_e$).
- Influence de la température de l'échangeur à K donné.

Les solutions sont données par les intersections des courbes (1) et (2).

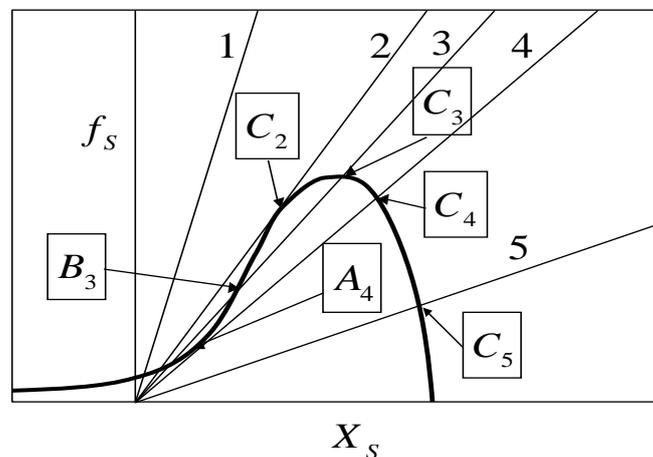


Diverses solutions pour T_a , τk_0 et κ donnés et des valeurs croissantes de T_0 .

On peut également représenter les solutions dans le plan (X_s, f_s) , avec

$f_s = f(X_s, T_s) = k_0 (1 - X_s) e^{-T_a/T_s}$. On obtient alors les deux équations suivantes

$$\begin{cases} f_s = X_s / \tau, \\ f_s = k_0 (1 - X_s) e^{-T_a(1+K)/(T_0 + K T_0 + T^* X_s)} \end{cases}$$



Ici, l'influence du temps de passage est mise en évidence par la pente lit de la droite passant par l'origine. On a un ou trois points de fonctionnement, exceptionnellement deux. Les points A_i correspondent à un taux de réaction très faible. On a intérêt à obtenir X_s le plus grand possible avec un temps de passage \square assez faible. L'amorçage de la réaction peut se taire en diminuant le débit (donc $1/\square$) ou en augmentant la température de l'échangeur. Il est important de connaître la stabilité des points de fonctionnement.

Pour cela on étudie l'évolution dans le temps des écarts au régime stationnaire :

$$x_1 = (X - X_s)/(1 - X_s), \quad x_2 = (T - T_s)/T_s$$

On obtient :

$$\begin{aligned} dx_1/d\theta &= -x_1 - a_1 [1 - (1 - x_1) \exp(a_2 x_2 / (1 + x_2))] \\ dx_2/d\theta &= -a_3 x_2 - a_4 [1 - (1 - x_1) \exp(a_2 x_2 / (1 + x_2))] \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} \theta &= t/\tau, a_1 = \tau k_0 e^{-T_a/T_s}, a_2 = T_a/T_s, \\ a_3 &= 1 + K, a_4 = T^*(1 - X_s) a_1/T_s. \end{aligned}$$

Après linéarisation des seconds membres on obtient :

$$\begin{aligned} dx_1/d\theta &= -(1 + a_1)x_1 + a_1 a_2 x_2, \\ dx_2/d\theta &= -a_4 x_1 + (a_2 a_4 - a_3)x_2. \end{aligned}$$

L'équation caractéristique du système est :

$$\lambda^2 - S\lambda + P = 0$$

avec :

$$\begin{aligned} S &= -(1 + a_1 + a_3 - a_2 a_4) \\ P &= (1 + a_1) a_3 - a_2 a_4 \end{aligned}$$

Les racines sont réelles et distinctes si :

$$\Delta = (1 + a_1 - a_3)^2 + 2a_2 a_4 (1 - a_1 - a_3) + a_2^2 a_4^2 > 0$$

Elles sont imaginaires conjuguées lorsque $\Delta < 0$ et on obtient une racine double lorsque $\Delta = 0$.

1er cas : racines réelles ($\Delta > 0$) non nulles.

Il y a stabilité ($\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0$) à condition que P soit positif et que S soit négatif. Tout écart de faible amplitude, par rapport au point de fonctionnement stationnaire tend à se résorber suivant une loi exponentielle. Si l'une des racines seulement est négative ou si les deux racines sont positives, il y a instabilité.

2ème cas : racines imaginaires conjuguées ($\Delta < 0$)

On a alors dans tous les cas $P > 0$. La partie réelle de chaque racine λ est égale à $S/2$. La stabilité sera donc assurée si $S < 0$ et la solution sera alors oscillatoire amortie. Si S est positif il y a instabilité. Si S est nul, la solution est oscillatoire non amortie.

3ème cas : racine double ($\Delta = 0$)

La solution est stable si $S < 0$.

4ème cas : une racine nulle ($P = 0$)

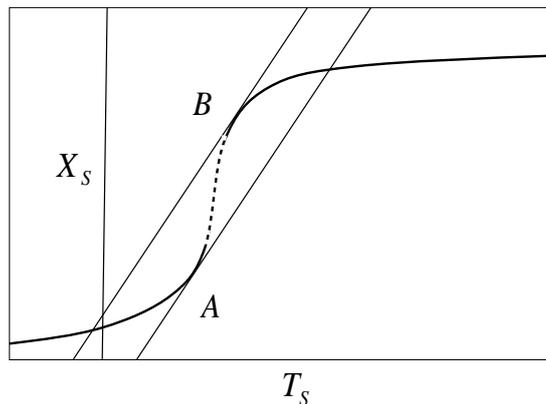
Il y a stabilité asymptotique. L'écart tend à se stabiliser vers une valeur non nulle lorsque $\theta \rightarrow \infty$.

En résumé, la stabilité du système linéarisé n'est assurée que pour $P > 0$ et $S < 0$.

L'une de ces conditions peut être représentée graphiquement. En effet, dans le plan (T_s, X_s) , soit p_1 la pente de la courbe $X_s = \tau k_0 e^{-T_a/T_s} / (1 + \tau k_0 e^{-T_a/T_s})$ et p_2 celle de la droite $X_s = (K + 1) T_s / T^* - (T_0 + K T_s) / T^*$. On obtient par dérivation :

$$1 - p_1/p_2 = [(1 + a_1)a_3 - a_2a_4] / (1 + a_1)a_3 = P / (1 + a_1)a_3$$

Ainsi, P sera positif si la pente de la droite est plus élevée que celle de la courbe et P sera négatif dans le cas contraire. On trouve donc une condition suffisante d'instabilité avec $p_2 < p_1$



ce qui ne se produit qu'entre les points A et B. L'arc de courbe AB est donc une zone de régimes stationnaires instables pour les petites perturbations.

Seule étude des équations non linéaires :

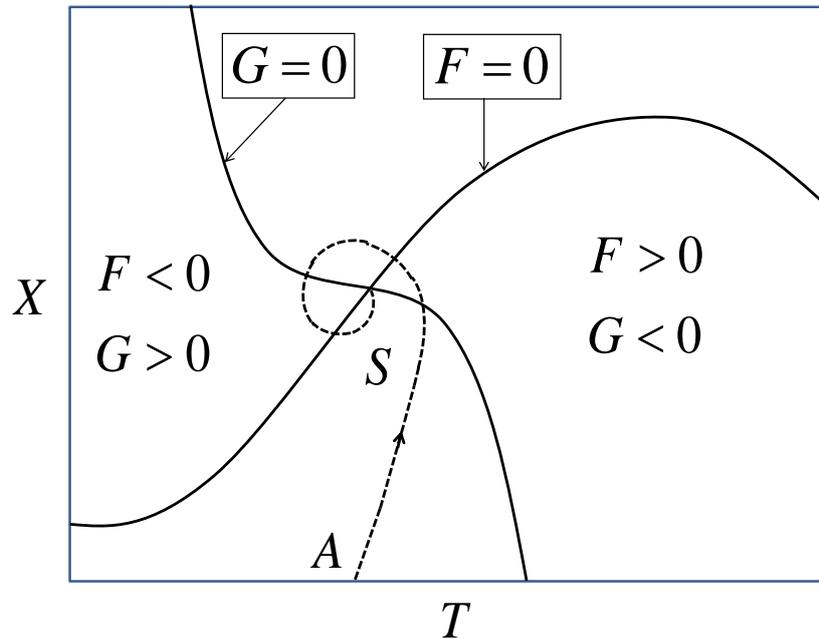
$$\tau dX/dt = F(X, T)$$

$$\tau dT/dt = G(X, T)$$

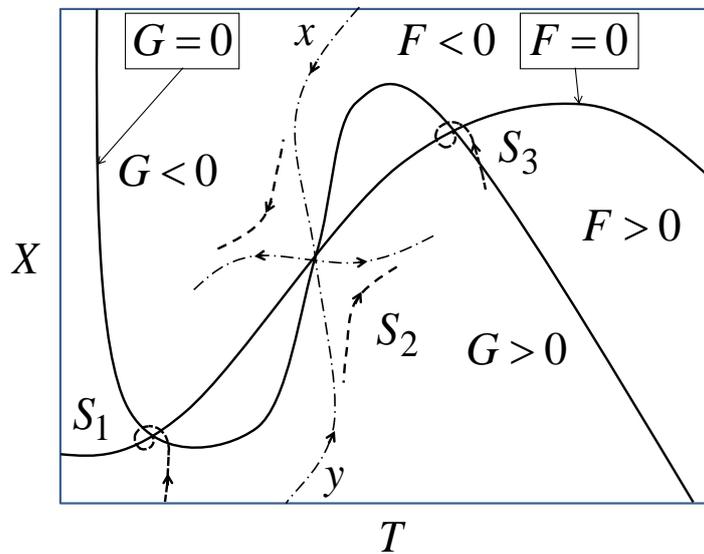
peut décrire complètement le comportement instationnaire du réacteur et fournir la réponse à des perturbations de grande taille (figure 5.8).

En suivant Admundsen et Bilous, on peut se rendre compte de l'évolution en effectuant une représentation dans le plan (T, X) divisé en régions d'après les signes de $F(X, T)$ et $G(X, T)$.

La figure montre qualitativement ce qui se passe en présence d'une seule solution stationnaire.

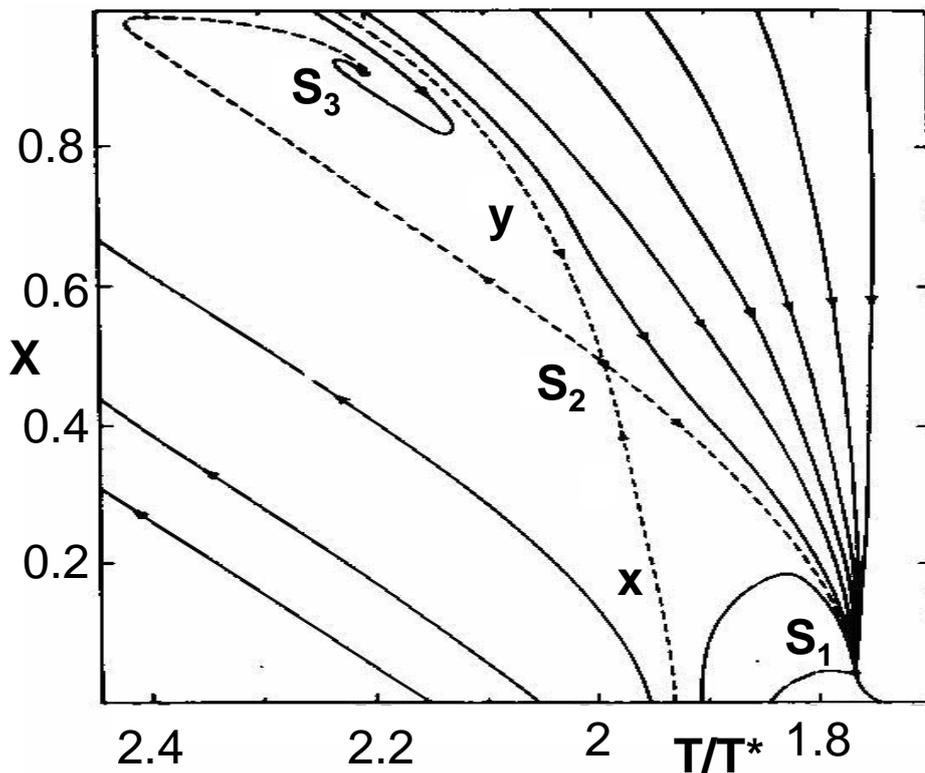


Le parcours AS indique une stabilité oscillatoire du point stationnaire. Dans le cas de trois points de fonctionnement on obtient une ligne de séparation xy



Ces figures sont obtenues pour une réaction réversible $A \rightleftharpoons B$, cas légèrement différent du précédent.

Avec la réaction irréversible $A \rightarrow B$, Aris et Admundson ont obtenu numériquement les solutions en présence de trois points stationnaires (voir figure).



On constate que si le point de démarrage se situe à gauche de la ligne de séparation xy , il y a stabilisation du fonctionnement sur le point stationnaire S_1 . Si l'on veut obtenir le point stationnaire stable S_3 , qui est le seul intéressant, il faudra, comme nous l'avons déjà dit plus haut, préchauffer par exemple le réacteur.

Deux problèmes se posent à propos de ce type de réacteur

- le temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire stable,
- l'existence de points stationnaires instables.

Leur solution peut être trouvée par un contrôle du réacteur permettant d'accélérer la marche vers l'état stationnaire ou de stabiliser un fonctionnement naturellement instable.

On peut par exemple ajuster le débit du fluide de refroidissement extérieur en fonction de la température de sortie du réacteur. Cela permet d'agir sur le coefficient d'échange K qui devient $K + m$.

Les conditions de stabilité du système linéarisé deviennent donc :

$$1 + a_1 + a_3 + m - a_2 a_4 > 0,$$

$$(1 + a_1)(a_3 + m) - a_2 a_4 > 0$$

On constate qu'en faisant m suffisamment grand, il sera toujours possible de stabiliser le point de fonctionnement.

Cependant un tel contrôle est difficile à réaliser pratiquement. On peut aussi obtenir une stabilisation, mais seulement dans certaines situations, en utilisant un signal de concentration au lieu de la température du réacteur. Le flux thermique avec l'échangeur devient alors une fonction $Q(T, X)$.

La linéarisation nous donne alors :

$$\begin{aligned} dx_1/d\theta &= -(1 + a_1)x_1 + a_1 a_2 x_2, \\ dx_2/d\theta &= -(a_4 + \mu)x_1 + (a_2 a_4 - a_3)x_2 \end{aligned}$$

où μ caractérise l'influence de la concentration sur Q , supposée linéaire. Les conditions de stabilité deviennent :

$$\begin{aligned} 1 + a_1 + a_3 - a_2 a_4 &> 0, \\ (1 + a_1)a_3 - \mu a_1 a_2 &> 0 \end{aligned}$$

On voit que le contrôle n'agit que sur la deuxième condition, c'est à dire sur P . On ne pourra stabiliser que des points pour lesquels la première condition est vérifiée.

Les figures suivantes montrent les résultats, obtenus numériquement pour le système non linéarisé, avec des valeurs croissantes de μ pour le dernier réacteur cité. On observe la stabilisation de S_2 et, pour des valeurs intermédiaires de μ , l'apparition de cycles limites.

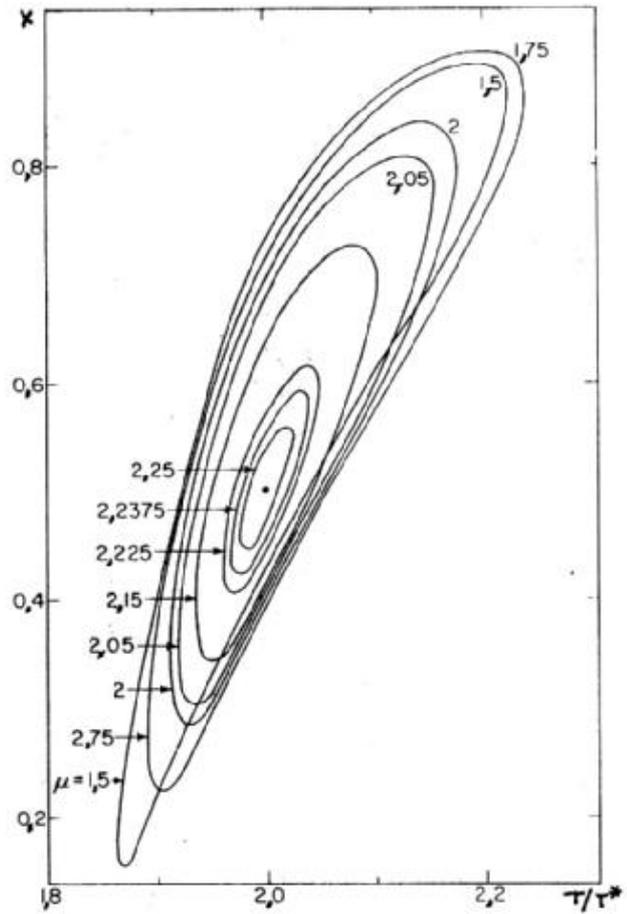
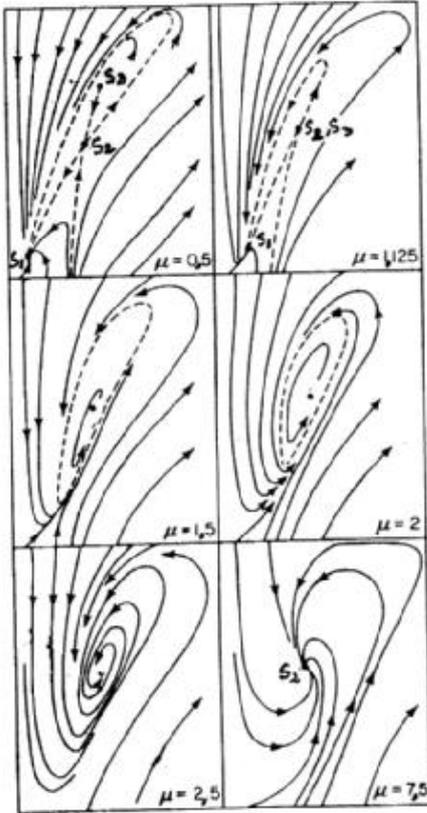


Figure : Stabilisation du point de fonctionnement S_2 et évolution du cycle limite pour des valeurs croissantes du paramètre de contrôle μ (d'après R. Aris).

3. Distribution des temps de séjour

Dans le cas de réacteurs réels on peut avoir recours à l'équation de bilan probabiliste du chapitre 3. Pour un réacteur de volume V constant, de débits volume d'entrée et de sortie \dot{q}_e et \dot{q}_s , cette équation devient :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\dot{q}_s \psi_s - \dot{q}_e \psi_e}{V} + \sum_i \frac{\partial}{\partial \zeta_i} (w_i \bar{\psi}) = \bar{G}$$

où ψ est la fonction de distribution de l'espace des phases :

$$\psi = \psi(\vec{x}, \vec{\zeta}, t)$$

Les moyennes $\bar{\psi}$, $\bar{\psi}_e$ et $\bar{\psi}_s$ étant définies par :

$$\bar{\psi} = \frac{1}{V} \int_V \psi dV, \quad \bar{\psi}_e = \frac{1}{\dot{q}_e} \int_{A_e} \psi \vec{v} \cdot d\vec{A}, \quad \bar{\psi}_s = \frac{1}{\dot{q}_s} \int_{A_s} \psi \vec{v} \cdot d\vec{A}$$

A_e et A_s étant les sections d'entrée et de sortie du réacteur.

Divers modèles ont été élaborés à partir d'un choix de paramètres ζ_i et de la donnée des w_i correspondants ainsi que de la production moyenne \bar{G} .

Sur le plan expérimental, on a recours aux notions d'âge et de temps de séjour des molécules dans le réacteur. Pour cela on néglige l'action des réactions chimiques sur l'écoulement et on utilise un fluide neutre pour caractériser celui-ci. On définit ainsi la distribution des âges α telle que $I(\alpha) d\alpha$ soit la fraction des molécules dans le réacteur dont l'âge est compris entre α et $\alpha + d\alpha$. La distribution des temps de séjour t_s , soit $E(t_s)$, est telle que $E(t_s) dt_s$ représente la fraction du débit de sortie des molécules ayant séjourné dans le réacteur durant un temps compris entre t_s et $t_s + dt_s$.

La distribution des temps de séjour peut être déterminée expérimentalement à l'aide d'un traceur dont on mesurera la concentration ou le débit dans la section de sortie A_s . Si une impulsion de traceur (en pic de Dirac) est introduite à l'instant $t=0$ dans la section d'entrée, $C(\vec{x}_s, t_s)$ étant la concentration de traceur dans le plan de sortie, on aura :

$$E(t_s) = \frac{\int_{A_s} C(\vec{x}_s, t_s) v(\vec{x}_s, t_s) \cdot d\vec{A}}{\int_{t_s=0}^{\infty} \int_{A_s} C(\vec{x}_s, t_s) v(\vec{x}_s, t_s) \cdot d\vec{A} dt_s}$$

Le temps de passage t est égal au temps de séjour moyen :

$$\tau = \bar{t}_s = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s$$

Donnons trois exemples dans le cas de réacteurs bien déterminés.

. Réacteur homogène à mélange parfait en régime stationnaire :

En absence de réaction, on a :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_e - C}{\tau}$$

pour $t > 0$, τ étant le temps de passage égal à V/\dot{q} . Compte tenu que $C_e = C_e$

$C(t)$ la solution devient :

$$C = C_0 e^{-t/\tau}$$

On a donc :

$$\int_{A_s} C v dA = C_0 e^{-t/\tau} \int_{A_s} v dA = C_0 \dot{q} e^{-t/\tau}$$

De sorte que :

$$E(t_s) = \frac{e^{-t_s/\tau}}{\int_0^\infty e^{-t_s/\tau} dt_s} = \frac{1}{\tau} e^{-t_s/\tau}$$

. Réacteur piston :

C'est un réacteur tubulaire dans lequel l'écoulement s'effectue par tranches planes dans lesquelles les paramètres sont uniformes. Une injection impulsion de colorant à l'entrée, en l'absence de diffusion, donnera le même signal dans la section de sortie, au bout du temps de passage τ , si bien que :

$$E(t_s) = \delta(t_s - \tau)$$

. Ecoulement de Poiseuille. Le profil des vitesses est donné par :

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4\mu \Delta \ell} (R^2 - r^2), \quad R = \frac{D}{2}$$

Le temps de séjour est donc fonction de r :

$$t_s = \frac{\Delta \ell}{u(r)} = \frac{\Delta \ell}{a(R^2 - r^2)}, \quad a = \frac{\Delta p}{4\mu \Delta \ell}$$

Le débit entre t_s et $t_s + dt_s$ est :

$$u(r) 2\pi a r (R^2 - r^2) dr$$

et le débit total devient par intégration entre 0 et R :

$$2\pi a R^4/4$$

Ainsi :

$$E(t_s) dt_s = \frac{u(r) r dr}{a R^4/4} = \frac{4(R^2 - r^2) r dr}{R^4}$$

Comme :

$$dt_s = \frac{\Delta \ell}{a} \frac{2r dr}{(R^2 - r^2)^2}, \quad r \in [0, R]$$

On trouve donc :

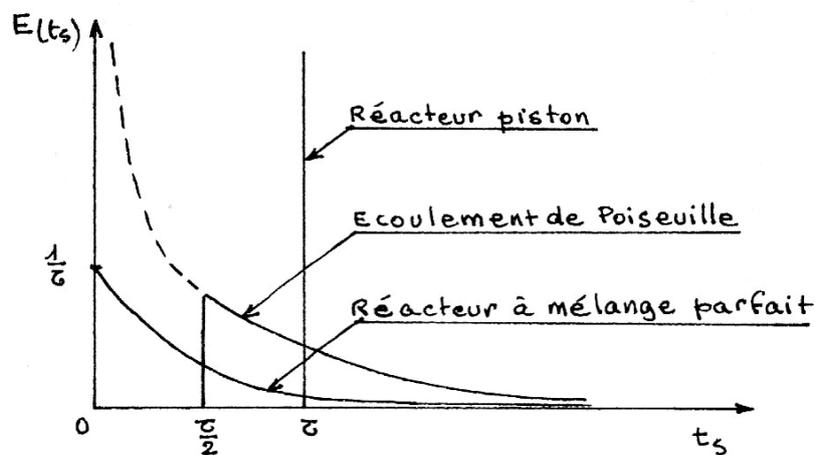
$$E(t_s) = \frac{\tau^2}{2} \frac{1}{t_s^3}, \quad t_s \in \left[\frac{\tau}{2}, \infty \right[$$

$$E(t_s) = 0, \quad t_s \in \left[0, \frac{\tau}{2} \right[$$

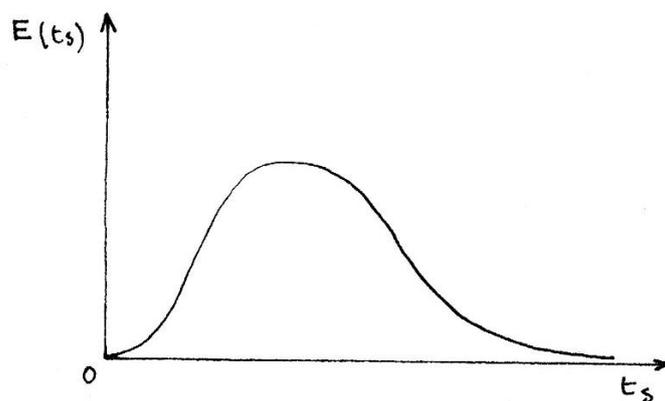
avec :

$$\tau = t_s = \frac{2\Delta\ell}{aR^2}$$

Les solutions de ces trois exemples sont représentées sur la figure :



La plupart du temps, la distribution des temps de séjour d'un réacteur réel a plutôt l'allure ci-dessous :



La distribution des âges et celle des temps de séjour peuvent être reliées entre elles au moyen de l'équation de bilan de population. L'âge α caractérise alors une particule de fluide, de sorte que $\zeta = \alpha$ et $w = d\alpha/dt = 1$ en écoulement stationnaire. On a alors :

$$\frac{\dot{q}}{V} \bar{\psi}_s + \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \alpha} = 0, \quad \alpha > 0$$

Mais la distribution des âges est égale à $\frac{1}{N} \bar{\psi}$ où $N = \int_0^\infty \bar{\psi} d\alpha$ et celle des temps de séjour est donnée par $\frac{1}{N} \bar{\psi}_s$.

En posant $\tau = \mathcal{V}/\dot{q}_s$ et pour un fluide incompressible on obtient donc :

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} + \frac{E(\alpha)}{\tau} = 0.$$

Par exemple, avec un mélange parfait, on trouve :

$$I(\alpha) = E(\alpha) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\alpha}{\tau}}$$

Dans le cas général :

$$\tau I(t) = 1 - \int_0^t E(t_s) dt_s$$

L'interprétation de cette relation est aisée si l'on imagine une injection de colorant, dans le fluide incompressible, en échelon unité. Par intégration, on a :

$$\mathcal{V} \int_0^t I(\alpha) d\alpha = \int_0^t \dot{q} dt' \int_{t'}^\infty E(t_s) dt_s$$

où $\int_{t'}^\infty E(t_s) dt_s$ représente la fraction du débit de sortie plus vieille que t' , donc incolore. Il s'agit donc d'un bilan au temps $t > 0$: la quantité de fluide coloré existant dans le réacteur à l'instant t est égale à la quantité de fluide incolore qui en est sortie depuis le début de l'injection ($t=0$).

La distribution des temps de séjour caractérise le macromélange, c'est-à-dire le déplacement des particules de fluide les unes par rapport aux autres.

Le micromélange est, lui, relatif aux interactions et échanges du contenu des agrégats avec leur environnement. Le micromélange dépend fortement de l'état de la turbulence à petite échelle. Son étude est donc complexe. Les spécialistes du génie chimique ont mis au point des modèles avec une approche différente de celle des mécaniciens des fluides.

Dans leur modèle IEM (Interaction, échange avec la moyenne) par exemple, la concentration c d'un agrégat chimique vérifie une équation :

$$\frac{dc}{d\alpha} = h(c - \bar{c}) + \dot{c}(c)$$

où h est une fréquence d'échange et \bar{c} la concentration moyenne :

$$\bar{c} = \int_0^\infty I(\alpha) c(\alpha) d\alpha$$

Le taux de production moyen $\bar{\dot{c}}$ est égal à :

$$\bar{\dot{c}} = \int_0^\infty I(\alpha) \dot{c}[c(\alpha)] d\alpha$$

On obtient alors une équation intégrodifférentielle :

$$\frac{dc}{d\alpha} = h \left(c - \int_0^\infty I(\alpha) c(\alpha) d\alpha \right) + \dot{c}(c)$$

qui nécessite, pour être résolue, la connaissance de la densité de probabilité initiale de concentration.

4. Onde de déflagration

Nous étudions ici la propagation unidimensionnelle d'une flamme plane de prémélange. Au préalable nous établissons une forme simplifiée des équations du bilan de l'écoulement (approximation de Shvab-Zeldovich), valable dans le cadre des hypothèses suivantes :

- écoulement stationnaire dans un référentiel convenablement choisi,
- absence de diffusion thermique $D_T = 0$,
- forces extérieures négligeables,
- viscosité négligeable,
- pression statique constante en première approximation,
- loi de Fourier pour la conduction thermique.
- loi de Fick pour la diffusion avec un coefficient de diffusion unique pour toutes les espèces,
- nombre de Lewis voisin de l'unité,
- une seule réaction chimique,
- mélange des gaz parfaits.

La conservation de la masse s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0$$

Le bilan des espèces chimiques est donné par :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho_j \vec{v}_j) = \dot{W}_j, \quad j = 1, \dots, N$$

Compte tenu que $\dot{W}_j = \nu_j \mathcal{M}_j \dot{\zeta}$ et en posant :

$$\beta_j = Y_j / \nu_j \mathcal{M}_j, \quad \text{on obtient :}$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \beta_j - \rho D \vec{\nabla} \beta_j) = \dot{\zeta}$$

Le bilan de l'énergie s'écrit :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} e + \vec{q}) = -p \nabla \cdot \vec{v}$$

Compte tenu des hypothèses on obtient :

$$\nabla \cdot (\rho_j \vec{v}_j \bar{h}_j - \lambda \nabla T) = 0$$

On a :

$$\bar{h}_j = (q_f^0)_j + \int_{T^0}^T c_{p,j} dT ,$$

si bien que :

$$\sum_j \vec{\nabla} \cdot (\rho_j \vec{v}_j) (q_f^0)_j + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_j \vec{v}_j \int_{T^0}^T c_{p,j} dT - \lambda \vec{\nabla} T \right) = 0$$

ou encore :

$$\left(\sum_j \nu_j \mathcal{M}_j (q_f^0)_j \right) \dot{\zeta} + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho \vec{v} \sum_j Y_j \int_{T^0}^T c_{p,j} dT - \rho \mathcal{D} \sum_j \nabla Y_j \int_{T^0}^T c_{p,j} dT - \lambda \vec{\nabla} T \right) = 0$$

En remarquant que :

$$\nu_j \mathcal{M}_j (q_f^0)_j = -\Delta H \quad \text{enthalpie de la réaction}$$

et en posant :

$$\beta_T = \sum_j Y_j \int_{T^0}^T c_{p,j} dT / \Delta H$$

on obtient :

$$\nabla \cdot \left(\rho \vec{v} \beta_T - \rho \mathcal{D} \sum_j \nabla Y_j \int_{T^0}^T c_{p,j} dT / \Delta H - \lambda \nabla T / \Delta H \right) = \dot{\zeta}$$

Par dérivation de β_T on a :

$$\nabla T / \Delta H = \left(\vec{\nabla} \beta_T - \sum_j \vec{\nabla} Y_j \int_{T^0}^T c_{p,j} dT / \Delta H \right) / c_{p,f}$$

avec :

$$c_{p,f} = \sum_j Y_j c_{p,j}$$

Finalement :

$$\nabla \cdot \left(\rho \vec{v} \beta_T - \lambda \nabla \beta_T / c_{p,f} - \rho \mathcal{D} (Le - 1) \sum_j \nabla Y_j \int_{T^0}^T c_{p,j} dT / \Delta H \right) = \dot{\zeta}$$

L'hypothèse :

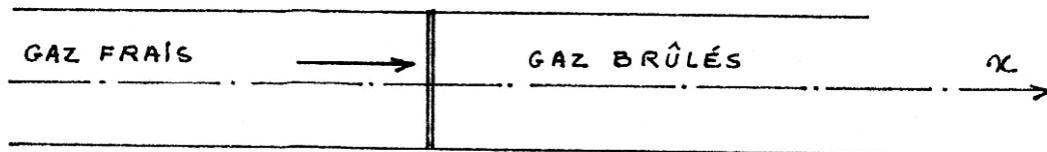
$$Le = \lambda / \rho \mathcal{D} c_{p,f} \cong 1$$

conduit à l'équation finale :

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v} \beta_T - \lambda / c_{p,f} \nabla \beta_T) = \zeta$$

dont la forme est identique à celle du bilan des espèces. Les $N + 1$ équations ainsi obtenues peuvent donc être remplacés par N équations sans seconds membres vérifiées par les différences $(\beta_i - \beta_j)$ ou $(\beta_j - \beta_T)$. Il reste donc une seule équation ayant pour second membre ζ , la plus difficile à résoudre étant donné le caractère non linéaire de cette fonction des β_j et β_T .

Abordons maintenant, dans le cadre de cette approximation, la flamme de déflagration plane en nous plaçant dans un référentiel lié à cette onde. Tous les paramètres dépendent d'une seule variable x . Il s'agit d'un réacteur tubulaire alimenté en gaz frais de telle manière que la flamme soit fixe, ou encore d'un mélange frais dans lequel une flamme progresse à partir d'une extrémité ouverte où a été effectué l'allumage. Notons que le régime de déflagration ($p \cong \text{Cte}$) n'est pas le seul possible et que peuvent se produire sous certaines conditions des ondes de détonation, très rapides, se présentant comme des surfaces de discontinuité qui ont des analogies avec les ondes de choc.



Notons $\rho v = \dot{m}$ le débit unitaire

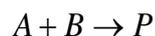
et g la valeur commune des coefficients de transfert

$$\lambda / c_{pf} = \rho \mathcal{D} = g$$

On introduit la variable de position η telle que

$$d\eta / \eta = \dot{m} dx / g$$

Envisageons la réaction chimique d'ordre 2 :



et admettons, pour simplifier, qu'avant la réaction, une mole de A est associée à une mole de B

$$\beta_A^0 = \beta_B^0 = -1 \quad \text{en } \eta = 0 \quad (x = -\infty)$$

Les équations sont alors les suivantes :

$$\begin{aligned}\eta^2 d^2 \beta_j / d\eta^2 &= -g \dot{\zeta} / \dot{m}^2 \\ \eta^2 d^2 \beta_T / d\eta^2 &= -g \dot{\zeta} / \dot{m}^2 \\ \dot{\zeta} &= B \rho^2 T^s \exp(-T_a/T) \beta_A \beta_B\end{aligned}$$

Eliminons $\dot{\zeta}$ entre les équations en (β_A, β_B) on obtient une relation linéaire donnant $(\beta_A - \beta_B)$

en fonction de η . Si l'on admet que la solution est bornée en $\eta = +\infty$ ($x = +\infty$), il en résulte que

$$\beta_A = \beta_B = -\beta$$

Eliminons $\dot{\zeta}$ entre l'équation de β_A (ou β_B) et celle de l'énergie, on trouve :

$$d^2(\beta + \beta_T) / d\eta^2 = 0$$

et une nouvelle relation linéaire est obtenue :

$$\beta + \beta_T = a\eta + b$$

On a :

$$\eta = 0, \beta = 1, \beta_T = 0 \Rightarrow b = 1$$

$$\eta = \infty, \beta = 0, d\beta/d\eta = 0 \Rightarrow a = d\beta_T/d\eta$$

En $\eta = \infty$, les réactions sont terminées et la variation de β_T ne peut provenir que des échanges avec l'extérieur, a étant le degré d'adiabaticité du réacteur.

Etudions le cas du réacteur adiabatique $a = 0$, on trouve donc :

$$\beta + \beta_T = 1$$

Il reste à résoudre une équation différentielle :

$$\eta^2 \frac{d^2 \beta_T}{d\eta^2} = -\frac{g}{\dot{m}^2} B \rho^2 T^s e^{-T_a/T} (1 - \beta_T)^2$$

Soit T_{ad} la température de fin de combustion adiabatique :

$$T_{ad} = T_0 + \sum_j \nu_j \mathcal{M}_j (q_f^0)_j / c_p$$

on a approximativement :

$$\beta_T = (T - T_0) / (T_{ad} - T_0)$$

en prenant une loi du type gaz parfait pour p

$$\rho = \bar{M} p / RT$$

on obtient :

$$\eta^2 \frac{d^2 \beta_T}{d\eta^2} = -\Lambda \omega(\beta_T)$$

avec :

$$\begin{cases} \Lambda = g B \bar{M}^2 p^2 T^s / \dot{m}^2 R^2 \cong Cte \\ \omega(\beta_T) = \left[\frac{1 - \beta_T}{T_0 + (T_{ad} - T_0) \beta_T} \right]^2 \exp \left[- \frac{T_a}{T_0 + (T_{ad} - T_0) \beta_T} \right] \end{cases}$$

L'intégration de cette équation différentielle présente quelques difficultés sur le plan numérique. On obtient une solution convenable dans le cas d'une zone de réaction mince qui se produit en $\eta=1$ et a pour épaisseur 2ε . On a alors en première approximation au voisinage de $\eta=1$:

$$\eta^2 \frac{d^2 \beta_T}{d\eta^2} \cong \frac{d^2 \beta_T}{d\eta^2}$$

et, en multipliant par $(d\beta_T/d\eta)d\eta$ les deux membres :

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{d\beta_T}{d\eta} \right)^2 \right]_{1-\varepsilon}^{1+\varepsilon} \cong -\Lambda \int_0^1 \omega(\beta_T) d\beta_T$$

Λ apparaît comme une valeur propre du problème dont la valeur fournit le débit \dot{m} du régime permanent.

Aux bornes en $\eta = 1 + \varepsilon : T = T_{ad}$, $d\beta_T/d\eta = 0$ et en $\eta = 1 - \varepsilon : d\beta_T/d\eta = 1$ on a

(on se trouve, pour $\eta < 1 - \varepsilon$, dans une zone non réactive avec $d\beta_T/d\eta = Cte$. La constante est égale à 1 puisque $\beta_T = 0$ en $\eta = 0$ et $\beta_T = 1$ en $\eta = 1$).

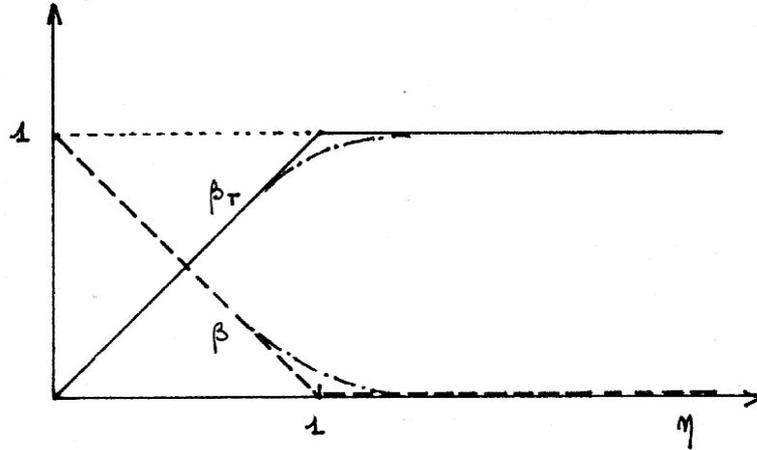
Ainsi :

$$\Lambda = \left(2 \int_0^1 \omega(\beta_T) d\beta_T \right)^{-1}$$

L'intégrale se calcule au moyen d'approximations. En prenant pour $\omega(\beta_T)$ une expression de la forme $(1 - \beta_T)^{n-1} \beta_T^{p-1}$, si bien que :

$$\int_0^1 \omega(\beta_T) d\beta_T = \Gamma(n)\Gamma(p)/\Gamma(n+p)$$

Cette approximation, valable pour $T_a > 6T_{ad}$ a été faite par Rosen. La théorie s'applique en particulier à étude des flammes laminaires. On peut faire un développement similaire, en coordonnées sphériques, pour étudier la combustion d'une goutte.



- Hypothèse de la flamme mince
- Courbe réelle.

CHAPITRE 8 : COUCHE LIMITE ET COUCHES FLUIDES

La présence d'obstacles ou de parois est source de phénomènes de transfert de quantité de mouvement, de chaleur ou de masse, qui entrent en jeu en même temps que la convection du fluide.

Les processus en question se développent parfois dans une couche, de faible épaisseur devant les dimensions caractéristiques de l'obstacle, appelée couche limite. Celle-ci peut être de nature laminaire ou turbulente. D'autre part, chaque processus de transfert peut mettre en évidence une épaisseur particulière distincte. Des réactions chimiques peuvent avoir lieu, en phase fluide (flamme par exemple) ou à la paroi (réactions hétérogènes).

Dans les deux premiers paragraphes nous étudierons des écoulements laminaires, instationnaires ou permanents, pour lesquels existent des solutions exactes aux équations de bilan. Puis nous traiterons, dans les paragraphes suivants, de cas où des approximations sont nécessaires. Enfin, nous envisagerons la couche limite turbulente, notamment à l'aide de l'analyse dimensionnelle.

Dans certaines situations, on peut admettre que la présence de diffusion ou de réactions chimiques ne perturbe pas l'écoulement visqueux, qui peut donc être déterminé au préalable sans en tenir compte. Cela n'est plus possible dans le problème d'Emmons, par exemple, où un fort couplage existe par l'intermédiaire d'une paroi sublimable.

Enfin, nous ne ferons qu'aborder le problème de la transition de l'écoulement laminaire vers l'écoulement turbulent.

1. Couches limites instationnaires

1.1 Couche limite visqueuse en écoulement laminaire de fluide incompressible

L'équation de la quantité de mouvement :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \text{div}\vec{P} = \sum_{j=1}^N \rho_j \vec{f}_j$$

devient, dans le cas d'un fluide incompressible non pesant, à coefficient de viscosité constant

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \overrightarrow{\text{grad}} p = \mu \Delta \vec{v}$$

Etudions le cas d'un écoulement plan à trajectoire rectilignes et parallèles suivant la direction Ox. Le bilan de masse montre que dans ce cas, la seule composante non nulle de la vitesse n'est fonction que de y et t :

$$u=u(y,t), v=w=0$$

L'équation de la quantité de mouvement donne alors :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad \nu = \mu / \rho$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0$$

Il s'en suit que :

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = C'(t)$$

où $C(t)$ est une fonction arbitraire du temps :

$$C'(t) = dC/dt$$

On obtient :

$$p = -\rho [C'(t) x + D(t)]$$

et, en posant $U(y, t) = u(y, t) - C(t)$

$$\frac{\partial U}{\partial t} - \nu \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0$$

Limitons-nous la recherche de solutions auto semblables. On écrit alors :

$$\eta = y / \sqrt{\nu t}, \quad U = f(\eta)$$

L'équation aux dérivées partielles en U devient donc :

$$\eta f'(\eta) + 2 f''(\eta) = 0$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$f(\eta) = A \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{\sqrt{4\nu t}} \right) + B$$

où A et B sont des constantes. Le champ des vitesses est donc :

$$U(y,t) = A \operatorname{erf} \left(\frac{y}{\sqrt{4\nu t}} \right) + E(t), \quad E(t) = B + C(t)$$

Cette classe de solutions permet de traiter le cas d'un écoulement initialement au repos dans le demi-plan $y > 0$ au-dessus d'une plaque plane infinie placée en $y = 0$ et mise en mouvement suivant Ox avec une vitesse V constante à partir de l'instant $t = 0$.

Les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} u(\infty, t) &= 0, \quad \forall t \\ u(0, t) &= V, \quad t > 0 \end{aligned}$$

conduisent immédiatement à la solution :

$$u(y, t) = V \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{\sqrt{4\nu t}} \right) \right]$$

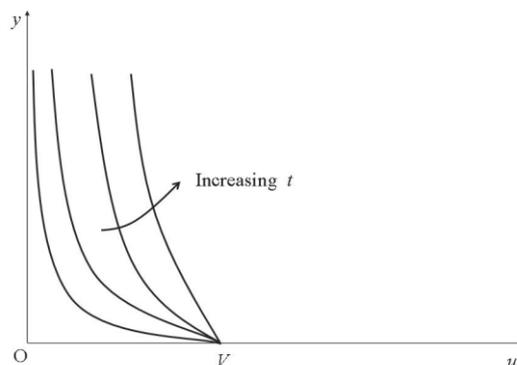
La vitesse u n'a de valeur significative que dans une couche d'épaisseur δ , avec :

$$\delta = O(\sqrt{\nu t})$$

Plus exactement, en fixant la limite de la couche à $\eta = \eta_0 = O(1)$, on constate que :

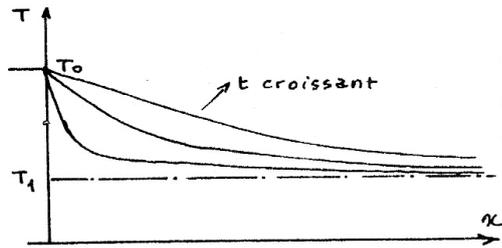
- l'épaisseur de la couche limite croît en $\sqrt{\nu t}$ avec le temps,
- dès que $t > 0$, la perturbation due au mouvement de la plaque existe dans tout le demi-plan $y > 0$. La propagation est donc instantanée. En fait il y a propagation non instantanée, mais ce modèle de fluide incompressible ne permet pas d'en tenir compte.

- lorsque l'on fait tendre y vers zéro à $y > 0$ et $t > 0$ donnés, la vitesse u tend à s'annuler mais la vitesse du fluide reste non nulle et égale à V en $y = 0$. Alors qu'avec un fluide parfait, on aurait trouvé $u = 0$ pour $y \geq 0, \forall t$. Cette contradiction révèle un comportement singulier, caractéristique de la couche limite.



1.2 Couches limites thermique, de diffusion

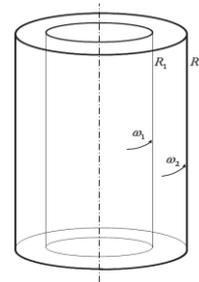
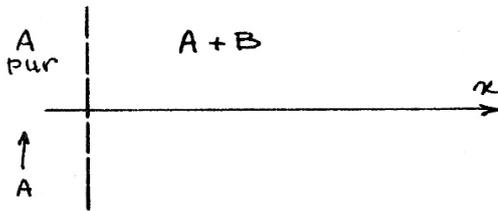
On a observé le même phénomène en présence de conduction thermique dans un milieu au repos (chapitre 4). Il s'agissait alors d'une couche limite



thermique d'épaisseur $\delta_T = 2\eta_0\sqrt{kt}$. De même, un phénomène de diffusion d'un corps A dans un corps B avec une loi de Fick fournira une épaisseur de couche limite : $\delta_c = 2\eta_0\sqrt{Dt}$.

On peut imaginer une paroi poreuse plane normale à Ox au point O. La partie $x < 0$ comporte un liquide A de concentration $Y_A = 1$ que l'on maintient au cours du temps grâce à une alimentation adéquate. Le corps A diffuse dans la partie $x > 0$ au repos de telle manière que $Y_A(0, t) = 1$ et $Y_A(\infty, t) = 0$. La solution

obtenue est alors, pour $x > 0$: $Y_A = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y}{\sqrt{4Dt}}\right)$.



2. Ecoulements stationnaires d'un fluide visqueux incompressible entre deux cylindres coaxiaux

2.1 Ecoulement laminaire

Deux cylindres coaxiaux de rayons respectifs R_1 et R_2 , $R_2 > R_1$, sont animés de vitesses angulaires de rotation ω_1 et ω_2 , $\omega_2 \neq \omega_1$. Entre les deux cylindres, de longueur infinie (les résultats restent valables pour les cylindres simplement longs devant R_2 et à distance suffisante des extrémités) se trouve un fluide visqueux incompressible. On admet que v_z est nul et on recherche des solutions donnant une vitesse radiale v_r nulle également. On suppose que $\mu = \text{Cte}$. L'équation de continuité montre alors que la vitesse tangentielle v_θ est fonction du rayon vecteur r seul.

L'équation de la quantité de mouvement donne les relations :

$$-\frac{v_\theta^2}{r^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0$$

$$\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} = v \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) - \frac{v_\theta^2}{r^2} \right]$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0$$

avec les conditions aux limites :

$$r=R_1, v_\theta=\omega_1 R_1; \quad r=R_2, v_\theta=\omega_2 R_2$$

Nous admettrons de plus que $\partial p / \partial \theta = 0$.

La seconde équation s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) - \frac{v_\theta^2}{r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r v_\theta}{\partial r} \right) = 0$$

La solution est de la forme

$$v_\theta = Ar + \frac{B}{r}$$

Les constantes d'intégration A et B se calculent à partir des conditions aux limites.

On obtient finalement :

$$v_\theta = \frac{\omega_2 R_2^2 - \omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} r + \frac{R_1^2 R_2^2 (\omega_1 - \omega_2)}{R_2^2 - R_1^2} \frac{1}{r}$$

Le profil de vitesse obtenu ne dépend pas du coefficient de viscosité, ce qui était prévisible puisque l'équation vérifiée par v_θ est simplement $\Delta v_\theta = 0$. Il y a analogie avec le problème de la conduction thermique stationnaire qui donne $\Delta T = 0$ et ne fait pas intervenir la conductivité thermique λ .

Il n'y a donc pas de couche limite visqueuse laminaire que l'on puisse définir directement à partir du profil des vitesses et de μ .

Le calcul de la tension de cisaillement donne :

$$\tau_{r\theta} = 2\mu \frac{R_2^2 (\omega_1 - \omega_2)}{R_2^2 - R_1^2} \frac{R_1^2}{r^2}$$

c'est-à-dire que $\tau_{r\theta}$ décroît en $1/r^2$ de $r = R_1$ à $r = R_2$. Le cisaillement est donc maximum à la paroi du cylindre intérieur. Le vecteur rotation est constant et égal en module à :

$$\omega = \frac{\omega_2 R_2^2 - \omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

L'écoulement est irrotationnel si :

$$\omega_2 R_2^2 = \omega_1 R_1^2$$

Un tel système permet la mesure du coefficient de viscosité μ à température donnée. Il suffit en effet de connaître le couple nécessaire à la rotation de l'un des cylindres et d'appliquer la formule donnant $\tau_{r\theta}$. Si C_1 est le couple exercé sur le cylindre de rayon R_1 et de hauteur h , on obtient, en négligeant les effets de bords ($R_1 < R_2 \ll h$) :

$$\mu = C_1 \frac{R_2^2 - R_1^2}{4\pi h R_1^2 R_2^2}$$

2.2 Soufflage et aspiration aux parois

Le problème précédent admet également une solution exacte en présence de soufflage ou d'aspiration uniformes aux parois. On suppose toujours $p = p(x)$, $v_\theta = v_\theta(r)$ et $v_z = 0$ mais cette fois $v_r = v_r(r)$.

L'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0$$

donne ici : $r v_r = Q$, où $Q/2\pi h$ est le débit volume pour une hauteur h de cylindre poreux.

Les équations de la quantité de mouvement s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{dv_r}{dt} - \frac{v_\theta^2}{r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} &= \nu \left(\Delta v_r - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{v_r}{r^2} \right) \\ \frac{dv_\theta}{dt} - \frac{v_r v_\theta}{r} + \frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} &= \nu \left(\Delta v_\theta - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r^2} \right) \end{aligned}$$

Compte tenu des expressions en coordonnées cylindriques

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + v_r \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} \\ \Delta f &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \end{aligned}$$

et en fonction des hypothèses, on obtient :

$$\begin{aligned} v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} &= \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) - \frac{v_r}{r^2} \right] \\ v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r^2} &= \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) - \frac{v_\theta}{r^2} \right] \end{aligned}$$

La première équation de la quantité de mouvement fournit $p(r)$ connaissant v_r et v_θ . La seconde, compte tenu de la conservation du débit, nous donne :

$$\frac{Q}{r} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \right) = \nu \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \right)$$

ou encore :

$$\frac{\partial}{\partial \text{Log } r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r v_\theta}{\partial r} \right) = \frac{Q}{\nu} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r v_\theta}{\partial r} \right)$$

La solution est de la forme :

$$v_\theta = A r^{\frac{Q}{\nu} + 1} + \frac{B}{r}, \quad \frac{Q}{\nu} \neq -2$$

$$v_\theta = \frac{A}{r} \text{Log } r + \frac{B}{r}, \quad \frac{Q}{\nu} = -2$$

Les conditions aux limites indiquant que la vitesse v_θ est égale à $R_1 \omega_1$ sur le cylindre intérieur et à $R_2 \omega_2$ sur le cylindre extérieur fournissent la solution (on pose $Q/\nu = \alpha$) :

$$v_\theta = \frac{1}{R_2^{\alpha+2} - R_1^{\alpha+2}} \left[(R_2^2 \omega_2 - R_1^2 \omega_1) r^{\alpha+1} + \frac{R_1^2 R_2^2 (R_2^\alpha \omega_1 - R_1^\alpha \omega_2)}{r} \right], \quad \alpha \neq -2$$

$$v_\theta = \frac{1}{\text{Log } R_2 - \text{Log } R_1} \left[(R_2^2 \omega_2 - R_1^2 \omega_1) \frac{\text{Log } r}{r} + (R_1^2 \omega_1 \text{Log } R_2 - R_2^2 \omega_2 \text{Log } R_1) \frac{1}{r} \right],$$

$$\alpha = -2$$

On remarque que, en présence d'un soufflage ($\alpha > 0$) ou d'une aspiration ($\alpha < 0$), la solution dépend cette fois du coefficient de viscosité par l'intermédiaire du coefficient α :

$$\alpha = \frac{Q}{\nu} = \frac{r v_r}{\nu}$$

qui n'est autre qu'un nombre de Reynolds associé au mouvement radial.

Le vecteur rotation de l'écoulement, dirigé suivant Oz, a pour composante suivant cet axe :

$$\omega = \frac{1}{2r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) = \frac{\alpha + 2}{2} \frac{R_2^2 \omega_2 - R_1^2 \omega_1}{R_2^{\alpha+2} - R_1^{\alpha+2}} r^\alpha, \quad \alpha \neq -2$$

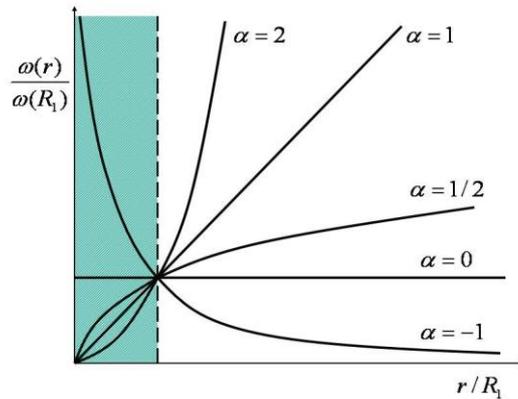
et

$$\omega = \frac{R_2^2 \omega_2 - R_1^2 \omega_1}{2 \text{Log}(R_2/R_1)} r^{-2}, \quad \alpha = -2$$

on a donc, quel que soit α :

$$\frac{\omega(r)}{\omega(R_1)} = \left(\frac{r}{R_1} \right)^\alpha$$

La figure suivante donne l'évolution de $\omega(r)/\omega(R_1)$ pour différentes valeurs de α .



Pour $\alpha > 0$, l'écoulement devient de plus en plus rotationnel lorsque r augmente de R_1 à R_2 . C'est le cas du soufflage.

Pour $\alpha < 0$, c'est le contraire. L'aspiration tend à limiter la zone rotationnelle au voisinage du cylindre intérieur.

La structure en couche limite apparaît lorsque $|\alpha|$ est grand c'est-à-dire lorsque le nombre de Reynolds est grand.

Dans le cas de l'aspiration par exemple, on pourra définir une épaisseur de couche limite au voisinage du cylindre intérieur en écrivant :

$$\frac{r}{R_1} = 1 + \frac{\delta\varepsilon}{R_1}$$

et :

$$\left| \frac{v_\theta}{R_1\omega_1} \right| \leq \varepsilon$$

L'injection uniforme d'une espèce A à travers la paroi du cylindre extérieur accompagnée de la réaction :



et de l'aspiration du mélange par le cylindre intérieur est décrite par l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Y_A}{\partial r} \right) - \frac{Q}{D} \frac{\partial Y_A}{\partial r} - \frac{k}{D} r Y_A = 0$$

Le profil des concentrations ne dépend donc pas du mouvement de rotation des cylindres, mais seulement du débit d'injection Q . Le résultat serait le même avec des cylindres immobiles.

2.3 Notions sur l'instabilité de Taylor

En l'absence d'aspiration et de soufflage, la solution du paragraphe 2.1 donne :

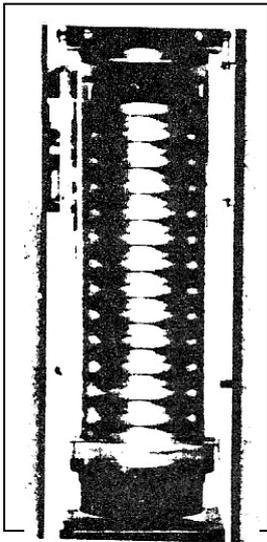
$$v_r = v_z = 0$$

$$v_\theta = Ar + \frac{B}{r}$$

C'est la seule solution possible donnant $\vec{v} = \vec{v}(r)$.

Elle est stable tant que la quantité $|B|/\nu$ est petite.

Pour une valeur suffisamment importante de $|B|/\nu$ apparaît l'instabilité de Taylor qui fait naître une nouvelle solution en rouleaux parallèles. Ces tourbillons de



Taylor correspondant à une solution $\vec{v} = \vec{v}(r, z, \theta)$ ou $\vec{v} = \vec{v}(r, z)$ deviennent à leur tour instables lorsque l'on augmente encore $|B|/\nu$ par augmentation de la vitesse relative de rotation des cylindres. On obtient alors des tourbillons ondulants correspondant à un régime périodique en fonction du temps.

L'étude de ces instabilités est complexe. L'on peut envisager des solutions stationnaires à symétrie axiale aux équations linéarisées en u, v, w , ces quantités étant définies comme des perturbations

de vitesse par rapport à l'écoulement de Couette :

$$p = p(r) + p(r, z), \quad v_r = u(r, z), \quad v_\theta = v_\theta(r) + v(r, z), \quad v_z = w(r, z)$$

Les équations du régime stationnaire deviennent après linéarisation :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial ru}{\partial r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = \nu \mathcal{L}(u) + 2 \left(A + \frac{B}{r^2} \right) v$$

$$2Au = \nu \mathcal{L}(v)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} = \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right]$$

avec:

$$\mathcal{L}(f) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r f}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Par élimination de w et de p , on trouve :

$$2 \left(A + \frac{B}{r^2} \right) \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + v \mathcal{L}^2(u) = 0$$

$$2Au = v \mathcal{L}(v)$$

On peut alors résoudre en écrivant pour chaque composante de Fourier :

$$u(r, z) = \hat{u}(r) \cos(\alpha z + \beta)$$

$$v(r, z) = \hat{v}(r) \cos(\alpha z + \beta)$$

On obtient pour les rayons R_1 et R_2 voisins :

$$\frac{B}{r^2} \approx \frac{B}{R_1 R_2}, \quad \mathcal{L}(f) \cong \left(\frac{d^2 \hat{f}}{dr^2} - \alpha^2 \hat{f} \right) \cos(\alpha z + \beta)$$

L'élimination de u fournit alors l'équation différentielle linéaire à coefficients constants :

$$L^3(\hat{v}) - \alpha^2 \frac{4A}{v^2} \left(A + \frac{B}{R_1 R_2} \right) \hat{v} = 0$$

$$\text{avec : } L(\hat{v}) = \frac{d^2 \hat{v}}{dr^2} - \alpha^2 \hat{v}$$

La quantité $\hat{v}(r)$ est nulle en $r=R_1$ et $r=R_2$ de sorte que, si :

$$\hat{v} = V \sin(ar + b)$$

on a :

$$a = \frac{n\pi}{R_2 - R_1}, \quad b = -\frac{n\pi R_1}{R_2 - R_1}$$

On obtient donc :

$$\left(\alpha^2 + \frac{n^2 \pi^2}{(R_2 - R_1)^2} \right) + \alpha^2 \frac{4A}{v^2} \left(A + \frac{B}{R_1 R_2} \right) \hat{v} = 0$$

Le dernier terme de cette expression est négatif si $\omega_2 R_2 + \omega_1 R_1$ et $\omega_2 R_2^2 + \omega_1 R_1^2$ sont de signes contraires, donc si

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} < -\frac{R_2}{R_1} \quad \text{ou si} \quad \frac{\omega_1}{\omega_2} > \frac{R_2^2}{R_1^2}$$

L'équation précédente a des solutions dans ce cas seulement.

En première approximation ($R_2 \sim R_1$) :

$$\frac{4A}{\nu^2} \left(A + \frac{B}{R_1 R_2} \right) \cong - \frac{R_1}{R_2 - R_1} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\nu} \right)^2$$

La plus faible valeur de $|\omega_1 - \omega_2|$ pour laquelle une solution de ce type existe est donc fournie par le minimum de l'expression :

$$\frac{1}{\alpha^2} \left(\alpha^2 + \frac{n^2 \pi^2}{(R_2 - R_1)^2} \right)^3$$

Ce minimum s'obtient pour $n=1$ et pour :

$$\alpha^2 = \frac{\pi^2}{2(R_2 - R_1)^2}$$

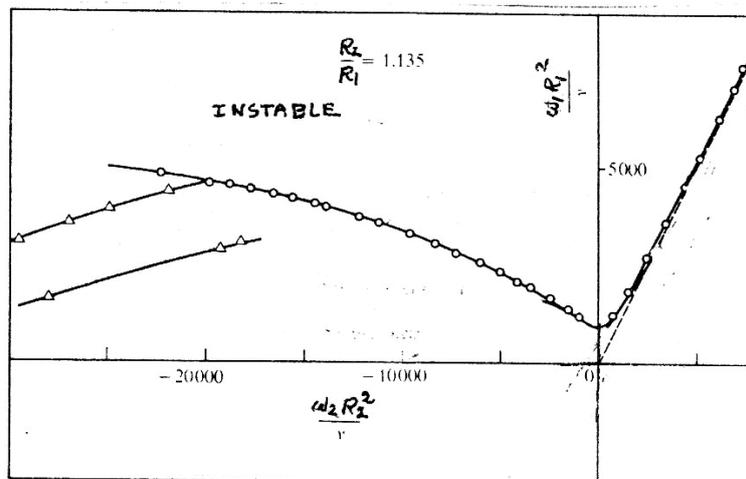
Et fournit la condition d'instabilité :

$$\frac{R_1^2 |\omega_1 - \omega_2|}{\nu} \geq \frac{3\sqrt{3}\pi^2}{4} \left(\frac{R_2}{R_1} - 1 \right)^{\frac{3}{2}} = \mathcal{R}_c$$

qui correspond à :

$$\frac{|B|}{\nu} \geq \frac{3\sqrt{3}\pi^2}{4} \left(\frac{R_2}{R_1} - 1 \right)^{\frac{5}{2}}$$

Pour des valeurs du rapport $R_1^2 |\omega_1 - \omega_2| / \nu$, analogue à un nombre de Reynolds, supérieures à la valeur critique peuvent apparaître d'autres instabilités comme les tourbillons ondulants. Ces derniers ne présentent plus la symétrie axiale et le champ des vitesses, ainsi que celui des pressions, dépendent cette fois de r, θ, z, t . La figure suivante donne, dans le plan $(\frac{\omega_1 R_1^2}{\nu}, \frac{\omega_2 R_2^2}{\nu})$ les limites de stabilité déduites de la théorie linéarisée ainsi que des points expérimentaux.



Résultats théoriques et expérimentaux (Δ, o) d'après D. D. Joseph

Nous limiterons à ce résultat l'étude des écoulements entre deux cylindres coaxiaux en rotation. Différents auteurs ont traité également le cas d'un écoulement axial entre de tels cylindres. En présence d'un débit radial on peut prévoir également l'existence d'instabilités donnant naissance à des tourbillons. Contrairement au cas de l'écoulement de Poiseuille étudié en 2.2, au-delà du seuil de stabilité, le mouvement de rotation différenciée influe ici sur les processus chimiques.

Dans les paragraphes suivants, des approximations sont nécessaires pour déterminer le mouvement avec ou sans réactions chimiques au voisinage de parois. Nous n'étudierons plus l'apparition des instabilités et nous nous limiterons au calcul de la couche limite laminaire, ou alors nettement turbulente.

Notons qu'en ce qui concerne les régimes turbulents au voisinage d'une plaque plane, certains résultats ont été donnés au chapitre 6.

3. Couche limite laminaire incompressible stationnaire au-dessus d'une plaque plane

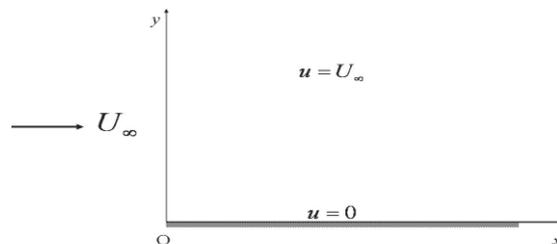
3.1. Etablissement du système d'équations

Les équations de l'écoulement sont les suivantes

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{v} &= 0 \\ \rho \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \vec{v} + \overrightarrow{\operatorname{grad}} p &= \mu \Delta \vec{v} \end{aligned}$$

Envisageons un écoulement plan, de vitesse U_∞ , à l'infini amont, évoluant au-dessus d'une plaque plane semi-infinie d'équation $y = 0$ pour $x > 0$.

$tt = U00$



On admet la présence d'une couche limite d'épaisseur $\delta(x)$ (c'est un fait d'expérience) et l'on étudie ce qui se passe à l'intérieur de cette couche limite, donc pour $y = O[\delta(x)]$. A l'extérieur de la couche limite :

$$\frac{y}{\delta(x)} \rightarrow \infty, \quad u = U_\infty, \quad v = w = 0$$

Ce problème n'admet pas de solutions par lignes parallèles à Ox. Admettons que dans la couche limite, on ait

$$\frac{v}{u} \approx \frac{\delta}{x} \ll 1$$

-nous verrons plus loin ce qu'implique cette hypothèse quant aux valeurs du nombre de Reynolds et supposons que les dérivées première et seconde des paramètres soient de l'ordre de grandeur des rapports des valeurs concernées.

Ainsi :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \frac{u}{x^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial y} \approx \frac{p}{\delta}, \text{ etc.}$$

Ces hypothèses permettent de négliger les termes en $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ devant ceux en $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

Les équations deviennent donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= 0 \\ u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} &= v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \\ u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} &= v \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \end{aligned}$$

Le terme $\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} \approx \frac{p/\rho}{\delta}$ est, d'après la dernière équation, d'ordre $\left(\frac{u^2}{x} + v \frac{u}{\delta^2} \right) \frac{\delta}{x}$, donc

$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \approx \left(\frac{\delta}{x} \right)^2 \left(u^2 + \frac{v u}{\delta^2} \right)$ est très inférieur aux autres termes de la seconde équation.

Les hypothèses faites amènent donc à négliger le gradient de pression ce qui nous conduit au système simplifié

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= 0 \\ u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} &= v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \end{aligned}$$

Remarque : On établit plus rigoureusement ces équations par la méthode des développements asymptotiques. Rapportons x et y à une longueur de référence L . Les coordonnées sont donc sans dimension. Prenons comme petit paramètre ε l'inverse du nombre de Reynolds :

$$\varepsilon = \text{Re}_\infty^{-1} = \left(\frac{U_\infty L}{\nu} \right)^{-1} \ll 1$$

on aura :

$$\begin{aligned} u &= U_\infty [\delta_1(\varepsilon)u_1 + \delta_2(\varepsilon)u_2 + \dots] = O(U_\infty) \\ u &= U_\infty \Delta(\varepsilon) [\delta_1(\varepsilon)v_1 + \delta_2(\varepsilon)v_2 + \dots] = O(U_\infty \Delta(\varepsilon)) \\ p &= p_\infty [\delta_1(\varepsilon)p_1 + \delta_2(\varepsilon)p_2 + \dots] \\ Y &= \frac{y}{d(\varepsilon)} \end{aligned}$$

où les fonctions de ε : $d_i(\varepsilon)$, $\Delta(\varepsilon)$, $d(\varepsilon)$ sont inconnues. On impose cependant la condition :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\frac{\delta_i(\varepsilon)}{\delta_{i-1}(\varepsilon)} \right] = 0$$

Les quantités u_i , v_i , p_i et leurs dérivées ainsi que x et Y sont supposées $O(1)$. Pour $Y \rightarrow \infty$ (ou $y \gg \delta$) on a $u \rightarrow U_\infty$, donc nous prendrons :

$$\delta_1(\varepsilon) = 1$$

L'équation de continuité devient :

$$\frac{\partial u_1}{\partial x} + O(\delta_2) + \frac{\Delta(\varepsilon)}{d(\varepsilon)} \left[\frac{\partial v_1}{\partial Y} + O(\delta_2) \right] = 0$$

On obtient une équation non triviale du premier ordre à condition de poser :

$$\Delta(\varepsilon) = d(\varepsilon)$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} u &= U_\infty [u_1 + \delta_2 u_2 + \dots] \\ u &= d U_\infty [v_1 + \delta_2 v_2 + \dots] \\ p &= p_\infty [p_1 + \delta_2 p_2 + \dots] \\ Y &= \frac{y}{d} \end{aligned}$$

Les équations de la quantité de mouvement nous donnent :

$$\begin{aligned} u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial u_1}{\partial Y} + \frac{p_\infty}{\rho U_\infty} \frac{\partial p_1}{\partial x} + O(\delta_2) &= \frac{\varepsilon}{\delta_2} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial Y^2} + O(\delta_2) \right) \\ u_1 \frac{\partial v_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial v_1}{\partial Y} + O(\delta_2) + \frac{1}{\delta_2} \left[\frac{p_\infty}{\rho U_\infty} \frac{\partial p_1}{\partial x} + O(\delta_2) \right] &= \frac{\varepsilon}{\delta_2} \left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial Y^2} + O(\delta_2) \right) \end{aligned}$$

Les équations au premier ordre dépendent du choix de la fonction $d(\square)$ qui caractérise l'échelle d'observation en y .

- Pour $\delta_1(\varepsilon)=1$, $x = O(1)$, $y = O(1)$

$$Y = y, \quad \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial Y} = 0$$

$$u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial u_1}{\partial Y} + \frac{p_\infty}{\rho U_\infty} \frac{\partial p_1}{\partial x} = \frac{\partial^2 u_1}{\partial Y^2}$$

$$u_1 \frac{\partial v_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial v_1}{\partial Y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_1}{\partial Y} = 0$$

On retrouve le fluide parfait. Ce système est valable à l'extérieur de la couche limite lorsque y et x sont du même ordre de grandeur. On sait que la solution est :

$$u_1 = 1, \quad v_1 = 0, \quad p_1 = 1$$

ou

$$u = U_\infty, \quad v = 0, \quad p = p_\infty$$

- pour $d(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$, on a $y = O(\varepsilon^{1/2})$, $x = O(1)$, on a

$$Y = y/\sqrt{\varepsilon}, \quad \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial Y} = 0$$

$$u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial u_1}{\partial Y} + \frac{p_\infty}{\rho U_\infty} \frac{\partial p_1}{\partial x} = \frac{\partial^2 u_1}{\partial Y^2}$$

$$u_1 \frac{\partial v_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial v_1}{\partial Y} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{p_\infty}{\rho U_\infty} \frac{\partial p_1}{\partial Y} = \frac{\partial^2 v_1}{\partial Y^2}$$

La dernière équation nous montre que :

$$\frac{\partial p_1}{\partial Y} = 0, \quad p_1 = p_1(x)$$

Or, pour $y = O(1)$ c'est-à-dire $Y \rightarrow \infty$ on sait que $p = p_\infty$, donc $p_1(x) = \text{Cte} = 1$.

Le système se réduit donc à :

$$\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial Y} = 0$$

$$u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial u_1}{\partial Y} + \frac{\partial p_1}{\partial x} = \frac{\partial^2 u_1}{\partial Y^2}$$

Ces équations sont celles de la couche limite obtenues précédemment et épaisseur de cette couche limite est

$$\delta = Ld(\varepsilon) = L\varepsilon^{1/2} = \sqrt{\frac{\nu L}{U_\infty}}$$

Comme x est supposé d'ordre 1, cela signifie que la longueur dimensionnelle x correspondante est d'ordre L . Il s'en suit que l'épaisseur de la couche limite varie en réalité comme :

$$\delta = \sqrt{\frac{\nu x}{U_\infty}}$$

L'hypothèse $\delta/x \ll 1$ se traduit donc par :

$$\sqrt{\frac{\nu x}{U_\infty}} = \text{Re}_x^{1/2} \ll 1 \quad \text{ou} \quad \text{Re}_x \gg 1$$

et n'est valable que pour des nombres de Reynolds assez grands.

3.2. Solutions auto-semblables

On a :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial p}{\partial x} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$$

Les solutions auto-semblables seront telles que

$$\frac{u^2}{x} = \frac{\nu u}{y^2}$$

On voit apparaître le groupement :

$$\eta = y \sqrt{\frac{U_\infty}{\nu x}}$$

On retrouve l'épaisseur de couche limite stationnaire

$$\delta = \sqrt{\frac{\nu x}{U_\infty}}$$

Cherchons une solution du type :

$$u = u(\eta)$$

L'équation de continuité permet d'introduire la fonction de courant ψ telle que

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Ainsi : $\frac{\partial \psi}{\partial y} = u(\eta)$. En prenant comme nouvelles variables x et η on obtient

$\psi = \psi(x, \eta)$ et :

$$u(\eta) = \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y} = \sqrt{\frac{U_\infty}{\nu x}} \frac{\partial \psi}{\partial \eta}$$

ou encore, par intégration

$$\psi = \sqrt{\frac{\nu x}{U_\infty}} \int u(\eta) d\eta + C(x)$$

Posons $u(\eta) = U_\infty f'(\eta)$, où $f'(\eta)$ est la dérivée d'une fonction inconnue $f(\eta)$ définie à une constante près. On trouve :

$$\psi(x, \eta) = \sqrt{\frac{\nu x}{U_\infty}} f(\eta) + C(x)$$

La composante v de la vitesse devient :

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{U_\infty \nu}{x}} (\eta f'(\eta) - f(\eta)) - C'(x)$$

La condition à la paroi est :

$$f'(0) = 0 \quad \text{et} \quad v = 0$$

On en déduit :

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{U_\infty \nu}{x}} (f(0) + \eta f'(\eta) - f(\eta))$$

et

$$C'(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{U_\infty \nu}{x}} f(0)$$

La définition de $f(\eta)$ permet de choisir la constante $f(0)$ de façon à faire disparaître $C(x)$. Il suffit de prendre $f(0) = 0$. Donc :

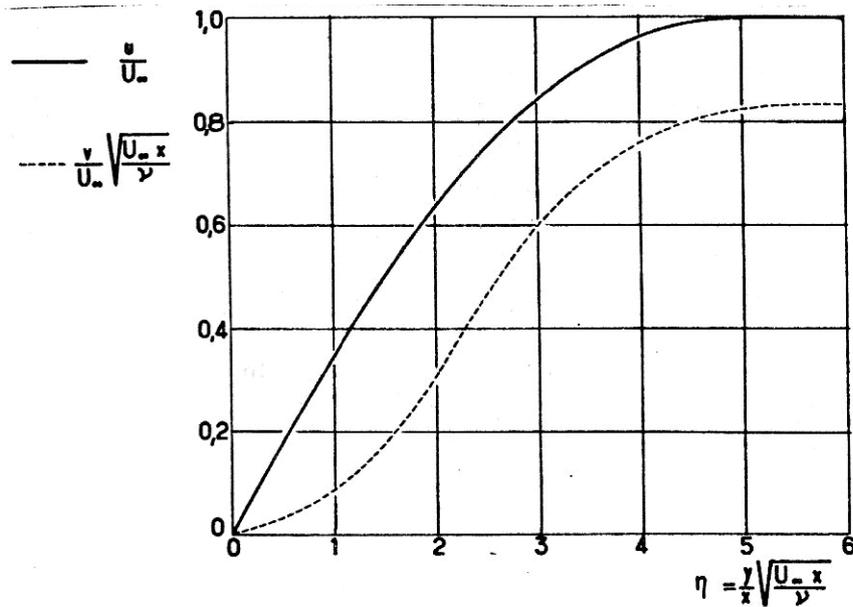
$$\begin{aligned} \psi &= \sqrt{U_\infty \nu x} f(\eta) \\ v &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{U_\infty \nu}{x}} (\eta f'(\eta) - f(\eta)) \\ u &= U_\infty f'(\eta) \end{aligned}$$

En reportant dans l'équation de la quantité de mouvement on obtient l'équation classique de Blasius :

$$2 f''' + f f'' = 0$$

avec :

$$\begin{aligned} f(0) &= f'(0) = 0 \\ f'(\infty) &= 1 \end{aligned}$$



Usuellement, on choisit plutôt :

$$\eta = y \sqrt{\frac{U_{\infty}}{2\nu x}}$$

de sorte que l'équation de Blasius devient :

$$f''' + f f'' = 0$$

avec :

$$f(0) = f'(0) = 0$$

$$f'(\infty) = 1$$

On a aussi :

$$\psi = \sqrt{2U_{\infty} \nu x} f(\eta)$$

$$u = U_{\infty} f'(\eta)$$

$$v = \sqrt{\frac{U_{\infty} \nu}{2x}} (\eta f'(\eta) - f(\eta))$$

3.3. Soufflage et aspiration à la paroi

Les solutions précédentes de l'équation de Blasius permettent de décrire également le cas d'un soufflage ou d'une aspiration de fluide à travers une plaque poreuse. Il s'agit cependant de cas particuliers. En effet, il suffit de choisir $f(0) \neq 0$ pour que la composante normale de la vitesse à la paroi ne soit plus nulle.

Les autres conditions $f'(0) = 0$ (vitesse tangentielle nulle) et $f'(\infty) = 1$ restent vraies par ailleurs. Le débit de soufflage sera à la paroi :

$$\dot{m} = (\rho v)_p = -\sqrt{\frac{\rho \mu U_\infty}{2x}} f(0)$$

il s'agira d'un soufflage pour $f(0) < 0$ et d'une aspiration dans le cas contraire. Mais ce résultat est limité aux cas où le débit injecté ou aspiré varie en $x^{-1/2}$, ce qui limite le champ d'application. L'hypothèse de similitude n'est pas vérifiée en particulier lors de l'injection uniforme.

Pour étudier le cas général on peut (Libby et Chen, Sparrow, Quack et Boerner) prendre $\xi = \nu x$ et η comme variables dont dépend la vitesse u :

$$u(x, \eta) = U_\infty f'(\xi, \eta) = U_\infty \frac{\partial f}{\partial \eta}$$

en gardant les mêmes notations pour les dérivées successives de f , par rapport à ξ qui deviennent ici des dérivées partielles.

L'équation de Blasius est alors remplacée par :

$$f'''' + f f'' = 2\xi \left(f' \frac{\partial f'}{\partial \xi} - f'' \frac{\partial f}{\partial \xi} \right)$$

avec les conditions aux limites

$$f'(\xi, 0) = 0, \quad f'(\xi, \infty) = 1$$

$$\left(f + 2\xi \frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\eta=0} = -\frac{\dot{m}}{\mu} \sqrt{\frac{2\xi}{U_\infty}}$$

En posant :

$$\chi = (2\xi)^{1/2}, \quad G = \frac{\partial f}{\partial \chi}$$

on obtient, en négligeant les termes en $\partial G / \partial \chi$:

$$f'''' + f f'' = \chi (f' G' - f'' G)$$

$$G'''' + f G'' + f'' G = 2(f' G' - f'' G)$$

avec :

$$f(\chi, 0) = -\chi/2, \quad f'(\chi, 0) = 0, \quad f'(\chi, \infty) = 1$$

$$G(\chi, 0) = -1/2, \quad G'(\chi, 0) = 0, \quad G'(\chi, \infty) = 0$$

Le système est résolu numériquement. C'est le modèle à deux équations.

Si l'on effectue une nouvelle dérivation, on peut alors introduire une nouvelle fonction H et il s'ajoute une équation différentielle supplémentaire ainsi que les conditions aux limites correspondantes pour H .

On néglige dans ce cas un terme en $\chi \frac{\partial^2}{\partial r^2} (f'G' - f''G)$ et on doit intégrer un système de trois équations différentielles ordinaires. C'est le modèle à trois équations.

Le calcul prouve que les résultats sont de plus en plus précis si l'on augmente le nombre d'équations du modèle. On est en effet conduit à négliger des termes qui sont de plus en plus petits. Les résultats sont déjà excellents avec le modèle à deux ou trois équations.

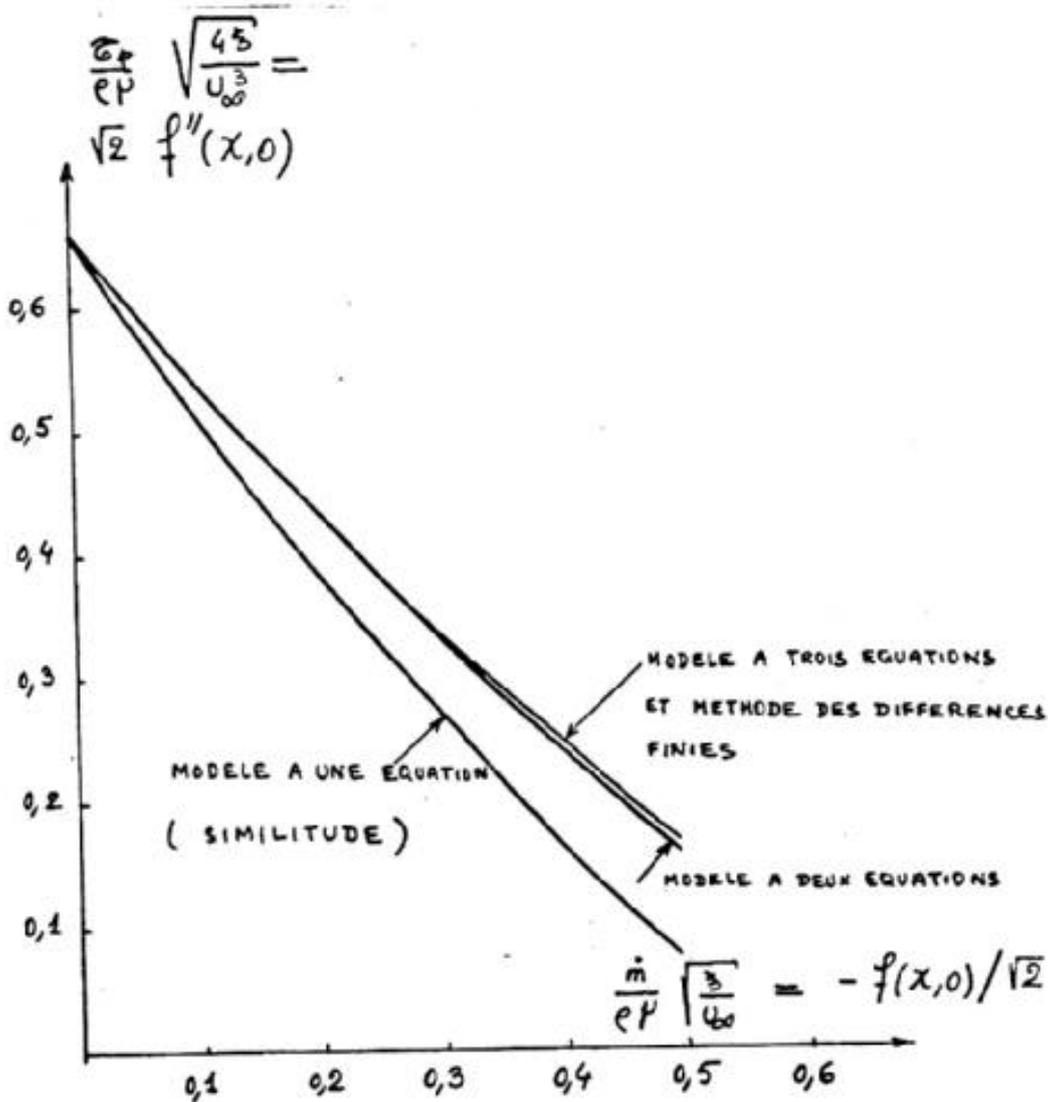


Figure : Evolution de $f''(x, 0)$ en fonction de $(\chi, 0)$ dans le cas d'un soufflage uniforme à la paroi, ou encore tension de frottement à la paroi en fonction du débit unitaire d'injection.

Notons que, dans le cas d'une aspiration, il existe une solution exacte aux équations de la couche limite si l'aspiration est uniforme (Schlichting). Soit $v_p < 0$, la vitesse d'aspiration uniforme. Supposons que u et y soient indépendants de l'abscisse x . On obtient à partir de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

le résultat :

$$v = v_p = \text{Cte}$$

L'équation de la quantité de mouvement :

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$$

devient

$$\frac{d^2 u}{dy^2} - \frac{v_p}{\nu} \frac{du}{dy} = 0$$

et n'admet de solution valable que si $v_p < 0$. On obtient :

$$u = U_\infty \left(1 - e^{\frac{v_p}{\nu} y} \right)$$

L'épaisseur de la couche limite est alors constante et égale à :

$$\delta = \nu / v_p$$

La solution, valable pour une plaque plane infinie n'est qu'asymptotiquement convenable dans le cas d'une plaque semi-infinie ($x > 0$) ou de longueur finie.

4. Couches limites laminaires stationnaires avec réactions chimiques au-dessus d'une plaque plane

4.1. Couches limites avec diffusion

Admettons que la diffusion ne modifie pas le profil des vitesses de l'écoulement. Si celui-ci est un profil de Blasius, on a :

$$u = U_\infty f'(\eta), \quad \eta = y \sqrt{\frac{U_\infty}{2\nu x}}$$

$$v = \sqrt{\frac{U_\infty \nu}{2x}} (\eta f'(\eta) - f(\eta))$$

$$f''' + f f'' = 0, \quad f'(0) = f(0) = 0, \quad f'(\infty) = 1$$

- Supposons dans un premier temps que la diffusion ait lieu très près de la paroi et que l'épaisseur de la couche limite de diffusion soit $\delta_c \ll \delta$. Dans cette zone, on aura :

$$u \approx U_\infty h f''(0)$$

L'équation du bilan des espèces s'écrira :

$$u \frac{\partial Y}{\partial x} + v \frac{\partial Y}{\partial y} - \mathcal{D} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = 0$$

dans le cas d'une loi de Fick avec un seul coefficient de diffusion et en négligeant $\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = O\left(\frac{1}{x^2}\right)$ devant $\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = O\left(\frac{1}{\delta_c^2}\right)$. Le premier et le dernier terme seront d'un ordre de grandeur équivalent, si bien que :

$$\frac{u}{x} \approx \frac{\mathcal{D}}{\delta_c^2}$$

ou encore :

$$U_\infty f''(0) \frac{\delta_c}{x} \sqrt{\frac{U_\infty}{2\nu x}} \approx \frac{\mathcal{D}}{\delta_c^2}$$

Puisque l'on a

$$\delta \approx \sqrt{\frac{2\nu x}{U_\infty}}$$

on en déduit

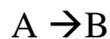
$$\frac{\delta}{\delta_c} \approx \left(\frac{\mathcal{D}}{2\nu f''(0)} \right)^{1/3} = O\left(Sc^{-1/3}\right)$$

le nombre de Schmidt étant égal à :

$$Sc = \mu / \rho \mathcal{D}$$

On voit que ce cas correspond à $Sc \gg 1$.

Supposons la présence d'une réaction chimique :



très rapide, correspondant à une catalyse à la paroi. On a en $y = 0$ ($\eta = 0$) :

$$Y_A = 0, \quad Y_B = 1$$

et en $y = \infty$ ($\eta = \infty$) :

$$Y_A = 1, \quad Y_B = 0$$

Au voisinage de la paroi, $y = O(\delta_C)$ et :

$$u = U_\infty \eta f''(0)$$

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{U_\infty \nu}{2x}} f''(0) \eta^2$$

Soit $Y_B = Y(\eta)$. On obtient :

$$d^2 Y / d\eta^2 + \left(\nu f''(0) \eta^2 / 2D \right) dY / d\eta = 0$$

La solution de cette équation est

$$Y = 1 - I(\eta) / I(\infty)$$

avec:

$$I(\eta) = \int_0^\eta \exp\left(-f''(0) Sc \xi^3 / 6\right) d\xi.$$

On retrouve bien entendu l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche limite des concentrations : $\delta_C / \delta = O\left(Sc^{-1/3}\right)$.

- Supposons maintenant que le nombre de Schmidt soit petit. Le phénomène de diffusion a lieu dans une couche d'épaisseur $\delta_C \gg \delta$ et les concentrations varient très peu dans la couche limite visqueuse, de sorte que l'on a presque partout $u = U_\infty$. L'équation de diffusion devient :

$$U_\infty \partial Y / \partial x - D \partial^2 Y / \partial y^2 = 0$$

et l'épaisseur δ_C est donc telle que :

$$U_\infty / x \approx D / \delta_C^2$$

ce qui donne

$$\delta_C / \delta \approx \sqrt{D / 2\nu} = O\left(Sc^{-1/2}\right), Sc \ll 1$$

Dans le cas de la réaction étudiée plus haut on obtient alors la solution :

$$Y = 1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{Sc/2} \eta\right)$$

- Enfin, si le nombre de Schmidt est égal à l'unité, on a :

$$u \partial u / \partial x + v \partial u / \partial y - \nu \partial^2 u / \partial y^2 = 0$$

$$u \partial Y / \partial x + v \partial Y / \partial y - D \partial^2 Y / \partial y^2 = 0$$

puisque $\mathcal{D} = \nu$.

Les épaisseurs des couches limites visqueuses et de diffusion sont les mêmes et dans le cas particulier de la réaction rapide à la paroi on trouve donc la solution autosemblable :

$$u/U_\infty = 1 - Y = f'(\eta)$$

où $f(\eta)$ vérifie l'équation de Blasius avec $f'(0) = f(0) = 0, f'(\infty) = 1$.

- Si Sc est de l'ordre de grandeur de l'unité dans être exactement égal à 1, on ne trouve pas aussi facilement la solution. Il faut alors résoudre l'équation de la diffusion connaissant le profil des vitesses.

Enfin nous n'avons envisagé ici, à titre d'exemple, que des situations où la diffusion contrôle le processus chimique. En réalité, il y a bien souvent interaction entre la diffusion, la cinétique chimique et le transfert thermique. L'exemple suivant illustre de telles interactions.

4.2 Le problème d'Emmons

Une plaque plane ablative se sublime avec une chaleur ΔL dans un courant gazeux de comburant. La plaque combustible a une masse volumique ρ_s et libère par sublimation le gaz H. Au contact du comburant O a lieu la réaction chimique exothermique $H + O \rightarrow P$, la chaleur mise en jeu dans les conditions standard étant

$$\Delta H = -\sum_j \nu_j M_j (q_f^0)_j$$

Le phénomène comporte de la conduction thermique ainsi que la diffusion des espèces en présence et la viscosité. On admet que le gradient de pression est négligeable et que l'approximation de Schvab-Zeldovich peut être appliquée. L'écoulement est bidimensionnel plan et stationnaire. On démontre aisément que les termes en $\partial^2 / \partial x^2$ sont négligeables devant les termes en $\partial^2 / \partial y^2$ du fait de la faible épaisseur de la couche $\delta(x) \ll x$ pour x suffisamment grand (on se situe suffisamment loin du bord d'attaque, l'écoulement restant cependant laminaire).

Les équations sont les suivantes ($Le \simeq 1$)

$$\begin{aligned} \partial(\rho u)/\partial x + \partial(\rho v)/\partial y &= 0 \\ \rho u \partial u/\partial x + \rho v \partial u/\partial y - (\partial/\partial y)(\mu \partial u/\partial y) &= 0 \\ \rho u \partial \beta_j/\partial x + \rho v \partial \beta_j/\partial y - (\partial/\partial y)(\rho D \partial \beta_j/\partial y) &= \dot{\zeta} \\ \rho u \partial \beta_T/\partial x + \rho v \partial \beta_T/\partial y - (\partial/\partial y)[(\lambda/c_{p,f}) \partial \beta_T/\partial y] &= \dot{\zeta} \end{aligned}$$

Les conditions à la paroi sont obtenues à l'aide de l'équation de bilan à la discontinuité (chap. 3, § 9) :

$$[\mathcal{J}_F + \rho f(\mathbf{v} - \mathbf{V}_S)]_+^+ \cdot \mathbf{N} = 0$$

appliquée à la masse, à la quantité de mouvement, aux espèces chimiques (il n'y a pas de réaction de surface) et à l'énergie totale. On trouve :

$$\begin{aligned} (\rho v)_P &= \rho_s v_a \\ \tau_{xy} &= (\mu \partial u/\partial y)_P \\ -(\rho D \partial \beta_j/\partial y)_P + (\rho v)_P \beta_{jP} &= \rho_s v_a \beta_{js} \\ -[(\lambda/c_{p,f}) \partial \beta_T/\partial y]_P + (\rho v)_P \beta_{TP} &= -\rho_s v_a l/\Delta H \end{aligned}$$

(v_a vitesse d'ablation, τ_{xy} tension de frottement inconnue, s phase solide).

Le milieu gazeux est compressible. Cette difficulté est levée facilement en effectuant le changement de variables de Howarth :

$\xi = \int_0^x \rho \mu dx$, ce qui donne $d\xi = \rho \mu dx$ si l'on suppose que la quantité $\rho \mu$ ne dépend que de l'abscisse x ,

$$\zeta = \int_0^y \rho dy \Leftrightarrow d\zeta = \left[\int_0^y (\partial \rho/\partial x) dy \right] dx + \rho dy .$$

On pose enfin :

$$g = (1/\rho u) \left[\rho v + u \int_0^y (\partial \rho/\partial x) dy \right]$$

Les équations résultantes sont alors :

$$\begin{aligned}\partial u / \partial \xi + \partial g / \partial \zeta &= 0, & d\psi &= u d\zeta - g d\xi \\ u \partial u / \partial \xi + g \partial u / \partial \zeta - \partial^2 u / \partial \zeta^2 &= 0 \\ u \partial \beta_j / \partial \xi + g \partial \beta_j / \partial \zeta - (\partial / \partial \zeta) (Sc^{-1} \partial \beta_j / \partial \zeta) &= \zeta / \rho^2 \mu \\ u \partial \beta_T / \partial \xi + g \partial \beta_T / \partial \zeta - (\partial / \partial \zeta) (Pr^{-1} \partial \beta_T / \partial \zeta) &= \zeta / \rho^2 \mu\end{aligned}$$

avec, à la paroi :

$$\begin{aligned}(\rho \mu g)_p &= \rho_s v_a \\ \tau_{xy} &= \rho \mu (\partial u / \partial \zeta)_p \\ -Sc^{-1} (\partial \beta_j / \partial \zeta)_p + g (\beta_j - \beta_{js})_p &= 0 \\ -Pr^{-1} (\partial \beta_T / \partial \zeta)_p + g l / \Delta H &= 0\end{aligned}$$

A l'infini ($\xi = \infty$) on a :

$$U = U_\infty, \beta_H = 0, \beta_O = \beta_{O\infty}, \beta_T = \beta_{T\infty}$$

Le système de deux équations en u et g est identique à celui de la couche limite incompressible et admet des solutions autosembables. L'épaisseur de cette couche limite est, suivant la direction ζ :

$$\delta(\xi) = \sqrt{\xi / U_\infty}$$

et l'on pose :

$$\eta = \zeta \sqrt{U_\infty / 2\xi}$$

La vitesse a pour composantes :

$$u = U_\infty f'(\eta), \quad g = \sqrt{U_\infty / 2\xi} [\eta f'(\eta) - f(\eta)]$$

et la fonction de courant devient :

$$\psi = \sqrt{2\xi U_\infty} f(\eta)$$

Les conditions à la paroi donnent :

$$\begin{aligned} -\rho\mu\sqrt{U_\infty/2\xi} f(0) &= \rho_s v_a \\ \tau_{xy} = \rho_P \mu_P \sqrt{U_\infty/2\xi} f''(0) \end{aligned}$$

On constate que la vitesse d'ablation est en $\xi^{-1/2}$. La valeur de $f(0)$ sera déterminée par les autres conditions portant sur β_j et β_T . D'autre part, on a :

$$f'(\infty) = 1, f'(0) = 0$$

Lorsque les nombres de Schmidt et de Prandtl sont tous deux égaux à l'unité, les paramètres $(\beta_j - \beta_T)$ vérifient la même équation que u . Une solution particulière du problème est la relation linéaire de Crocco :

$$\beta_T - \beta_O = (\beta_{T_\infty} - \beta_{TP} - \beta_{O_\infty})u/U_\infty + \beta_{TP}$$

C'est la solution (unique) du problème.

A la paroi, on a

$$\partial\beta_T/\partial\zeta|_p = g(0)l/\Delta H = -\sqrt{U_\infty/2\xi} f(0)l/\Delta H$$

$$\text{donc : } \partial\beta_T/\partial\eta|_p = -f(0)l/\Delta H$$

La relation de Crocco donne d'autre part :

$$\partial\beta_T/\partial\eta|_p = (\beta_{T_\infty} - \beta_{TP} - \beta_{O_\infty})f''(0)$$

car $\beta_O|_p = 0$ si l'on suppose que tout le comburant est consommé dans la flamme.

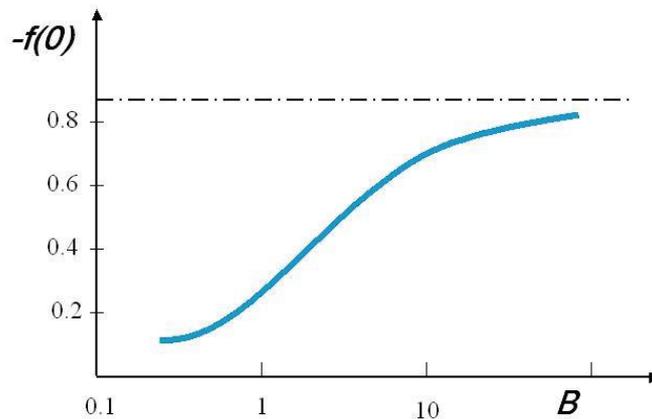
Posons :

$$B = (\beta_{T_\infty} - \beta_{TP} - \beta_{O_\infty})\Delta H/l$$

paramètre de Spalding. Les trois conditions aux limites :

$$f'(\infty) = 1, f'(0) = 0, f(0) = -B f''(0)$$

permettent de résoudre l'équation de Blasius $f'''' + f f'' = 0$.



La donnée de B fournit $f(0)$ donc la vitesse de régression du combustible

$$v_a = \sqrt{U_\infty / 2\xi} f(0) \rho \mu|_p / \rho_H$$

où $\rho_H = \rho_s$ est la masse volumique du combustible solide, la tension de frottement sur la plaque :

$$\tau_{xy} = U_\infty \sqrt{U_\infty / 2\xi} f''(0) \rho \mu|_p$$

et le gradient de température à la paroi :

$$\left. \frac{\partial \beta_T}{\partial \eta} \right|_p = -f(0) \frac{l}{\Delta H}$$

Ces résultats sont indépendants de la cinétique chimique et de la position de la flamme.

Si la flamme est supposée mince, le taux de production chimique ζ est nul en dehors de la valeur η_f (qui fournit une parabole $\zeta^2 = \eta_f^2 2\xi / U_\infty$ où le rapport stoechiométrique est

$$Y_O / Y_H|_f = r_{st}.$$

On a ainsi :

$$Y_O = Y_{O_\infty} [f'(\eta_f) - f'(\eta)] / [f'(\eta_f) - 1], Y_H = 0, \text{ pour } \eta > \eta_f,$$

$$Y_O = 0, Y_H = f(0) [f'(\eta_f) - f'(\eta)] / [f(0)f'(\eta_f) - f''(0)],$$

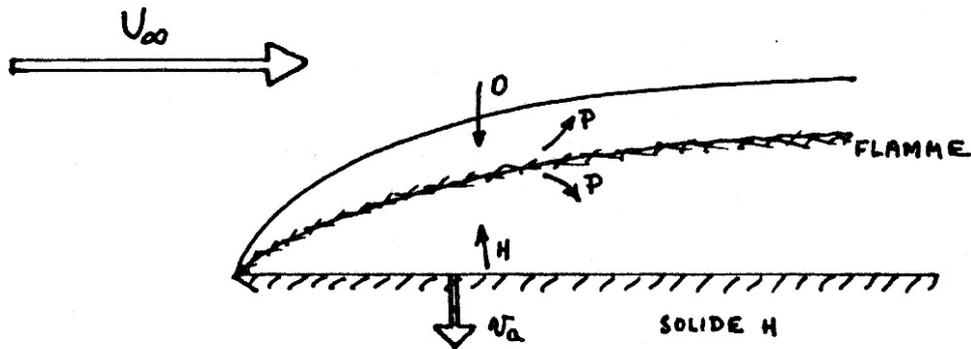
$$\text{pour } 0 < \eta < \eta_f$$

La valeur de η_f est déterminée par l'équation $Y_H|_f = r_{st} Y_O|_f$ soit :

$$r_{st} Y_{O_\infty} = f(0) [f'(\eta_f) - 1] / [f(0) f'(\eta_f) - f''(0)]$$

Le profil des concentrations et celui des températures s'en déduisent. Le coefficient de frottement local est :

$$C_F = \frac{\tau_{xy}}{\rho U_\infty^2 / 2} = \left(\frac{2\mu_\infty^2}{\xi U_\infty} \right)^{1/2} f''(0) = \frac{2}{B} \frac{\rho_s v_a}{\rho_\infty U_\infty}$$



5. Le disque tournant

Ce problème présente un intérêt dans le domaine de l'électrolyse où l'électrode tournante est d'un emploi fréquent.

5.1. Couche limite visqueuse en régime laminaire

Étudions le profil des vitesses stationnaires dans un liquide, au-dessus d'un disque en rotation autour de l'axe Oz . En admettant la symétrie axiale, les composantes u , v , w du vecteur vitesse en coordonnées cylindriques vérifient :

$$\frac{\partial ru}{\partial r} + \frac{\partial rw}{\partial z} = 0$$

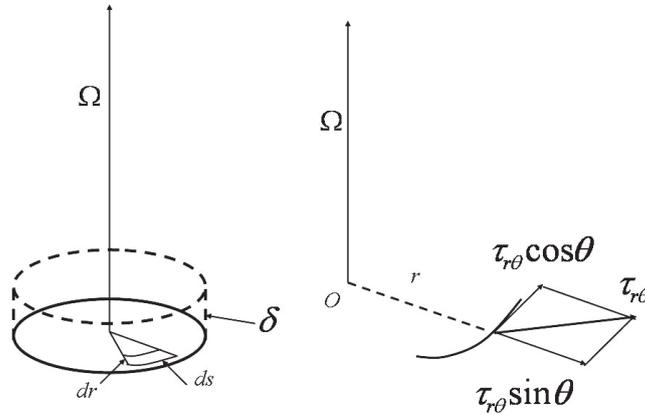
$$u \frac{\partial u}{\partial r} + w \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{v^2}{r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u}{r} \right) + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} = \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)$$

$$u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right)$$

Et les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} u=w=0 & \quad \text{et } v=r\Omega & \text{en } z=0 \\ u=v=0 & & \text{en } z=\infty. \end{aligned}$$



Nous admettrons un disque infini, mais les résultats seront valables pour un disque de diamètre fini car on peut généralement négliger les effets de bord dans la plus grande partie de l'écoulement.

L'épaisseur de la couche limite s'évalue comme précédemment.

Localement la force centrifuge est $\rho r \Omega^2 \delta dr ds$.

La force de frottement a les composantes :

$$\tau_{r,\theta} \sin \theta dr ds = \rho r \Omega^2 \delta dr ds \quad (\text{suivant } r)$$

$$\text{et } \tau_{r,\theta} \cos \theta dr ds = \mu r \frac{\Omega}{\delta} dr ds$$

On a ainsi :

$$\tau_{r,\theta} = \frac{\rho r \Omega^2 \delta}{\sin \theta} \cong \frac{\mu r \Omega}{\delta \cos \theta}, \quad \delta^2 \cong \frac{\nu}{\Omega} \operatorname{tg} \theta$$

Si l'on admet que la direction de glissement, près de la paroi, est indépendante de r , on obtient :

$$\delta \cong \sqrt{\frac{\nu}{\Omega}}$$

On introduira donc la variable $\zeta = \frac{z}{\delta} = \sqrt{\frac{\Omega}{\nu}} z$.

Introduisons les fonctions de Von Karman (1921) pour décrire les champs de vitesse et de pression :

$$\begin{aligned} u(r,z) &= r \Omega F(\zeta), & v(r,z) &= r \Omega G(\zeta), \\ w(r,z) &= (\nu \Omega)^{1/2} H(\zeta), & p(z) &= -\rho \nu \Omega P(z) \end{aligned}$$

On déduit la suite d'équations et de conditions aux limites :

$$\begin{aligned} H'+2F &= 0 \\ F''-HF'-F^2+G^2 &= 0 \\ G''-HG'-2FG &= 0 \\ H''-HH'+P' &= 0 \\ F(0) = H(0) = F(\infty) = G(\infty) &= 0, \quad G(0) = 1 \end{aligned}$$

On déduit :

$$P(z) = P_0 + H^2/2 - H'$$

Et, après élimination de F entre les équations restantes :

$$\begin{aligned} G''-HG'+H'G &= 0 \\ H'''-HH''+(H')^2/2-2G^2 &= 0 \\ H(0) = H'(0) = G(\infty) = H'(\infty) &= 0, \quad G(0) = 1 \end{aligned}$$

Posons $H(\infty) = -c$ avec $c > 0$ et introduisons le changement de variable $\lambda = e^{-c\zeta}$ (Cochran (1934), Benton (1966)). Posons également $G(\zeta) = c^2 g(\lambda)$, $H(\zeta) = -c + ch(\lambda)$. On obtient :

$$\begin{aligned} \lambda g'' + h g' - h' g &= 0 \\ \lambda^2 h''' + 2\lambda^2 h'' + \lambda^2 h h'' + \lambda h h' - \lambda^2 (h')^2/2 + 2g^2 &= 0 \\ c^2 g(1) = 1, \quad g(0) = h'(0) = h'(1) &= 0, \quad h(1) = 1 \end{aligned}$$

Les développements en puissance de λ :

$$g(\lambda) = \sum_{i=1}^n a_i \lambda^i, \quad h(\lambda) = \sum_{i=1}^n b_i \lambda^i$$

introduits par Benton ont l'avantage de converger plus rapidement que les développements classiques suivant ζ . On trouve des relations de récurrence entre les a_i et les b_j :

$$\begin{aligned} a_2 &= 0 & b_2 &= -\frac{b_1^2 + 4a_1^2}{8} \\ a_3 &= \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{6} & b_3 &= -\frac{3b_1 b_2 + 4a_1 a_2}{18} \\ a_4 &= \frac{a_1 b_3 - a_3 b_1}{6} & b_4 &= -\frac{7b_1 b_3 + 4a_1 a_3 + 2b_2^2 + 4a_2^2}{48} \end{aligned}$$

Il faut alors déterminer a_i et b_j pour satisfaire les conditions aux limites $h(1) = 1, h'(1) = 0$.

Les résultats obtenus sont $a_1 = 1,53678, b_1 = 2,36449$.

La vitesse à infini est calculée à l'aide de $c = 0,88447$.

On peut ainsi déterminer les fonctions F, G, H et $P - P_0$ et les dérivées F' et G' pour toutes les valeurs de ξ avec une grande précision en prenant $n = 25$.

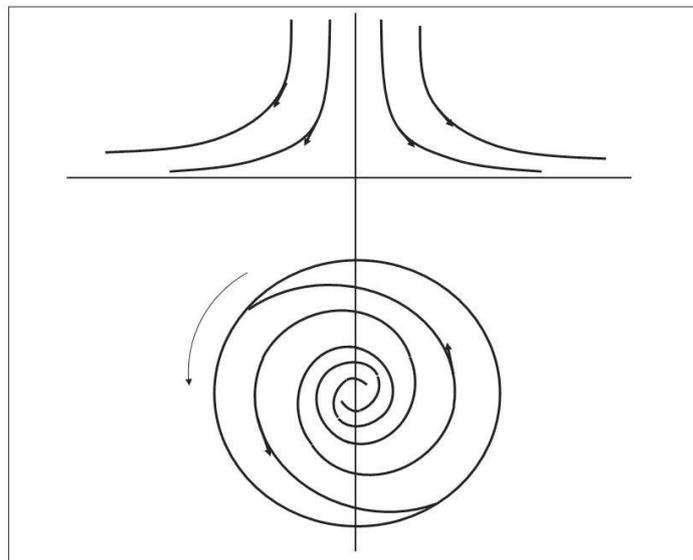
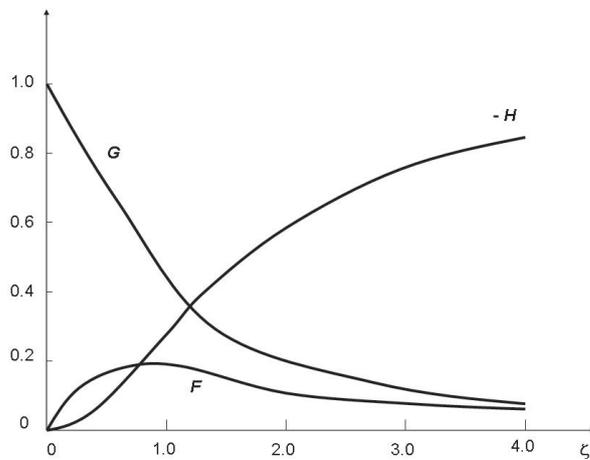


Figure - Lignes de courant (d'après Levich)

a) Schéma dans les plans (r, z) et (r, θ)

b) Traces sur le disque obtenues avec une solution acide

ζ	F	G	H	F''	G'	$F - P_0$
0	0	1.0000	0	0.5102	-0.6159	0
0.1	0.0462	0.9386	-0.0048	0.4163	-0.6112	0.0025
0.2	0.0836	0.8780	-0.0179	0.3380	-0.5987	0.1674
0.3	0.1133	0.8190	-0.0377	0.2620	-0.5803	0.2274
0.4	0.1364	0.7621	-0.0628	0.1999	-0.5577	0.2747
0.5	0.1536	0.7076	-0.0919	0.1467	-0.5321	0.3115
0.6	0.1660	0.6557	-0.1239	0.1015	-0.5047	0.3396
0.7	0.1742	0.6067	-0.1580	0.0635	-0.4764	0.3608
0.8	0.1789	0.5605	-0.1934	0.0317	-0.4476	0.3764
0.9	0.1807	0.5171	-0.2294	0.0056	-0.4191	0.3877
1.0	0.1802	0.4768	-0.2655	-0.0157	-0.3911	0.3955
1.1	0.1777	0.4389	-0.3013	-0.0327	-0.3641	0.4008
1.2	0.1737	0.4038	-0.3365	-0.0461	-0.3381	0.4041
1.3	0.1686	0.3712	-0.3707	-0.0564	-0.3133	0.4059
1.4	0.1625	0.3411	-0.4038	-0.0640	-0.2898	0.4066
1.5	0.1559	0.3132	-0.4357	-0.0693	-0.2677	0.4066
1.6	0.1487	0.2875	-0.4661	-0.0728	-0.2470	0.4061
1.7	0.1414	0.2638	-0.4952	-0.0747	-0.2276	0.4053
1.8	0.1338	0.2419	-0.5227	-0.0754	-0.2095	0.4043
1.9	0.1263	0.2218	-0.5487	-0.0751	-0.1927	0.4031
2.0	0.1189	0.2033	-0.5732	-0.0739	-0.1771	0.4020
2.1	0.1115	0.1864	-0.5962	-0.0721	-0.1627	0.4008
2.2	0.1045	0.1709	-0.6178	-0.0698	-0.1494	0.3998
2.3	0.0976	0.1565	-0.6380	-0.0671	-0.1371	0.3987
2.4	0.0910	0.1433	-0.6569	-0.0643	-0.1258	0.3978
2.5	0.0848	0.1313	-0.6745	-0.0612	-0.1153	0.3970
2.6	0.0788	0.1202	-0.6908	-0.0580	-0.1057	0.3962
2.7	0.0732	0.1101	-0.7060	-0.0548	-0.0969	0.3955
2.8	0.0678	0.1008	-0.7201	-0.0517	-0.0888	0.3949
2.9	0.0628	0.0923	-0.7332	-0.0485	-0.0814	0.3944
3.0	0.0581	0.0845	-0.7452	-0.0455	-0.0745	0.3939
3.1	0.0537	0.0774	-0.7564	-0.0425	-0.0683	0.3935
3.2	0.0496	0.0708	-0.7668	-0.0397	-0.0625	0.3932
3.3	0.0458	0.0649	-0.7763	-0.0369	-0.0573	0.3929
3.4	0.0422	0.0594	-0.7851	-0.0343	-0.0524	0.3926
3.5	0.0389	0.0544	-0.7932	-0.0319	-0.0480	0.3924
3.6	0.0358	0.0498	-0.8007	-0.0296	-0.0440	0.3922
3.7	0.0330	0.0456	-0.8075	-0.0274	-0.0403	0.3921
3.8	0.0304	0.0417	-0.8139	-0.0253	-0.0369	0.3919
3.9	0.0279	0.0382	-0.8197	-0.0234	-0.0337	0.3918
4.0	0.0257	0.0349	-0.8251	-0.0216	-0.0309	0.3917
4.1	0.0236	0.0320	-0.8300	-0.0200	-0.0283	0.3916
4.2	0.0217	0.0293	-0.8345	-0.0184	-0.0259	0.3915
4.3	0.0199	0.0268	-0.8387	-0.0170	-0.0237	0.3915
4.4	0.0183	0.0245	-0.8425	-0.0156	-0.0217	0.3914
∞	0	0	-0.8845	0	0	0.3911

5.2 Diffusion au voisinage d'un disque tournant

Supposons une réaction hétérogène à la surface du disque, le liquide étant cette fois une solution, le soluté ayant la concentration C (on rappelle que $C_j = \rho Y_j / M_j$). Aucune réaction chimique n'ayant lieu dans le liquide, l'équation du bilan des espèces chimiques se réduit à :

$$u \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} \right)$$

Admettons une symétrie cylindrique. Soient C_∞ la concentration en $z = \infty$ et C_0 sa valeur, supposée constante et déterminée par la réaction de surface, en $z = 0$. Admettons de plus que $\partial C / \partial r$ soit négligeable et posons :

$$X = \frac{C_\infty - C}{C_\infty - C_0}$$

On obtient alors :

$$w(z) \frac{dX}{dz} = \mathcal{D} \frac{d^2 X}{dz^2}$$

$$X(\infty) = 0, \quad X(0) = 1$$

La solution est :

$$X(z) = 1 - \frac{\int_0^z e^{\frac{1}{\mathcal{D}} \int_0^\tau w(\eta) d\eta} d\tau}{\int_0^\infty e^{\frac{1}{\mathcal{D}} \int_0^\tau w(\eta) d\eta} d\tau} = 1 - \frac{I(z)}{I(\infty)}$$

Etudions le cas où le nombre de Schmidt Sc est très grand.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} = \frac{v}{\mathcal{D}} \gg 1$$

La diffusion n'a lieu que dans une mince couche d'épaisseur δ_c au voisinage du disque

$$\delta_c \ll \delta$$

Le calcul des intégrales se fait en remarquant que :

- Pour $z < \delta$, $H^{(1)}(\zeta) \cong -0,510 \zeta^2 + \frac{\zeta^3}{3} - 0,616 \frac{\zeta^4}{4} + \dots$
- Pour $z > \delta$, $H^{(2)}(\zeta) \cong -0,88$

Alors :

$$I(\infty) = \int_0^{\delta} e^{\frac{1}{\mathcal{D}} \int_0^{\tau} w^{(1)}(\eta) d\eta} d\tau + \int_{\delta}^{\infty} e^{\frac{1}{\mathcal{D}} \int_0^{\tau} w^{(2)}(\eta) d\eta} d\tau$$

La dernière intégrale est nulle en première approximation. La première se calculant à partir de la série (1) valable pour $z < \delta$ est pratiquement égale à :

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{1}{\mathcal{D}} \int_0^{\tau} w^{(1)}(\eta) d\eta} d\tau \cong 1,61 \frac{\mathcal{D}^{1/3} \nu^{1/6}}{\Omega^{1/2}}$$

Cette intégrale $I(\infty)$ a les dimensions d'une longueur et est prise comme définition de l'épaisseur de la couche limite des concentrations :

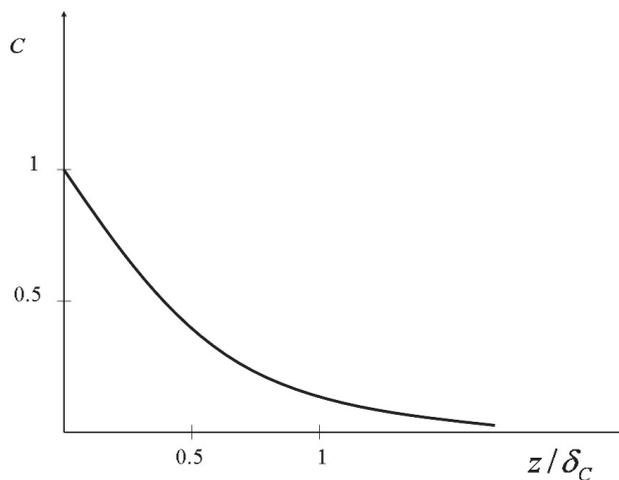
$$\delta_C = I(\infty)$$

On calcule $I(z)$ pour $z < \delta$, par le même procédé $I(z > \delta) = I(\infty)$

$$I(z) \cong 0,6 \frac{\mathcal{D}^{1/3} \nu^{1/6}}{\Omega^{1/2}} \int_0^{\frac{0,51\Omega^{2/3}}{3\mathcal{D}\nu^{1/2}} z^3} e^{-\eta} \eta^{-2/3} d\eta$$

En définissant plus précisément l'épaisseur de la couche limite visqueuse δ comme la valeur de z pour laquelle $G(\zeta) = 0,05$, on trouve $\delta = 3,6 \sqrt{\frac{\nu}{\Omega}}$ et

$$\frac{\delta_C}{\delta} = 0,45 Sc^{-1/3}.$$



Le flux de soluté vers le disque est, en $z = 0$

$$-\frac{1}{\mathcal{M}_j} \vec{J}_{Dj} = J_D = \mathcal{D} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_0 = -\mathcal{D} (C_{\infty} - C_0) \left(\frac{dX}{dz} \right)_0 \cong \frac{\mathcal{D} (C_{\infty} - C_0)}{\delta_C}$$

Si le soluté est consommé la surface par une réaction très rapide, on obtient :

$$J_{D\text{lim}} = \frac{\mathcal{D} C_{\infty}}{\delta_C}$$

Si le soluté est rejeté par la surface (avec une réaction très rapide) on a un autre flux limite :

$$J_{D\text{lim}} = \frac{D C_0}{\delta_c}$$

Enfin, les calculs précédents sont effectués pour un disque infini. Pour un disque de rayon R , le flux total est :

$$J = \pi R^2 \frac{D(C_\infty - C_0)}{\delta_c}$$

et le nombre de Nusselt de diffusion (ou nombre de Sherwood) est :

$$Nu_c = \frac{J}{C_\infty - C_0} \frac{R}{D} = 0,62 Sc^{1/3} Re^{1/2}, \quad \left(Re \cong \frac{\Omega R^2}{\nu} \right)$$

Le coefficient de convection est ici :

$$\alpha_c = \frac{\rho J}{C_\infty - C_0} = - \frac{\pi R^2 J_{Dj}}{Y_{j\infty} - Y_{j0}}$$

On observe qu'une augmentation de la vitesse de rotation Ω du disque, les autres quantités restant inchangées, diminue δ_c donc α_c et fait donc croître les flux de matière.

5.3. Disque tournant en régime turbulent

La tension de frottement tangentielle est, en régime laminaire :

$$\tau_{z\theta} = \mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_0 = r \rho \nu^{1/2} \Omega^{3/2} G'(0)$$

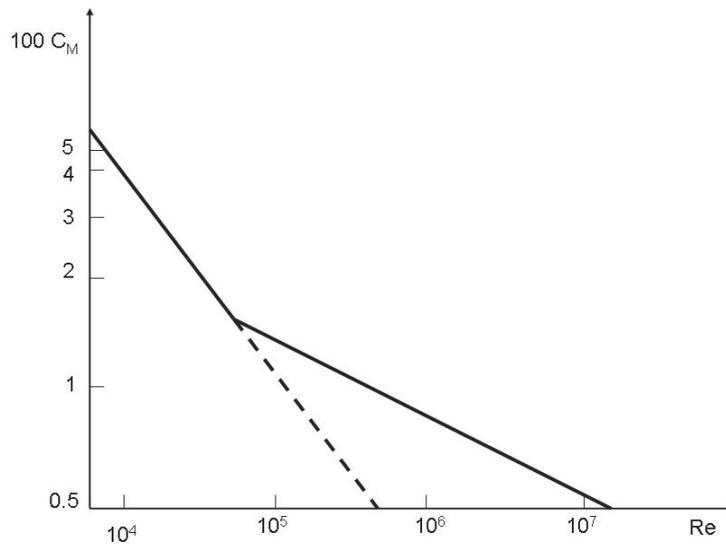
Pour un disque de rayon R , le moment est :

$$M = \int_0^R r \tau_{z\theta} 2\pi r dr \cong -0,3 \pi \rho \nu^{1/2} \Omega^{3/2} R^4$$

et le coefficient de frottement correspondant est

$$c_M = -2M / \left(\frac{1}{2} \rho \Omega^2 R^5 \right) \cong 3,87 Re^{-1/2}$$

Ce résultat est assez bien vérifié pour des nombres de Reynolds intérieurs à $3 \cdot 10^5$. Au-delà de cette valeur approximative, le régime devient turbulent.



Sur la base des résultats expérimentaux, Von Karman (1921) donna, pour des profils de vitesse turbulents, les formules suivantes :

$$u = \alpha \Omega \left(\frac{z}{\delta} \right)^{1/7} \left(1 - \frac{z}{\delta} \right)$$

$$v = r \Omega \left[1 - \left(\frac{z}{\delta} \right)^{1/7} \right]$$

Où α est un coefficient constant. L'épaisseur de la couche limite obtenue est :

$$\delta = 0,525 r \left(\frac{\nu}{R^2 \Omega} \right)^{1/5}$$

L'épaisseur de la couche limite turbulente dépend donc de la distance r à l'axe du disque. Le coefficient de frottement correspondant est :

$$c_M = 0,146 \text{ Re}^{-0,2} \quad (\text{figure})$$

Landau et Levich, plus récemment (1962) ont proposé un modèle théorique à

plusieurs couches. La tension de frottement étant :

$$\bar{\tau}_{z\theta} = (\mu + K_u) \frac{\partial \bar{v}}{\partial z}$$

On a:

- "loin" de la paroi $K_u \gg \mu$ et $K_u \sim \rho z$
- plus près du disque $K_u \sim \rho z^m$ avec $m = 4$
- très près de la paroi (sous couche laminaire) $K_u \ll \mu$ et le régime est laminaire.

6. Couche limite turbulente et analyse dimensionnelle

6.1. Couche limite turbulente au-dessus d'une plaque plane

Nous ferons l'hypothèse d'une plaque plane lisse et nous déterminerons le profil des vitesses au voisinage de la paroi au moyen de l'analyse dimensionnelle dans un cas simplifié. Supposons en effet que la vitesse moyenne de l'écoulement soit parallèle à la plaque en régime turbulent. Admettons de plus que la pression soit uniforme, comme dans le cas laminaire. Enfin, supposons que la turbulence soit homogène dans les directions parallèles à la plaque les corrélations ne dépendent pas de x et z .

L'équation de continuité donne, avec $v = w = 0$:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial x} = 0$$

L'écoulement moyen étant bidimensionnel plan, on a donc

$$\bar{u} = \bar{u}(y)$$

de sorte que $\frac{d\bar{u}}{dt} = 0$.

On obtient alors, pour la quantité de mouvement

$$\frac{\partial \overline{u'v'}}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial y^2} \quad (\rho \text{ est supposé constant})$$

$$\frac{\partial \overline{v'^2}}{\partial y} = \frac{\partial \overline{v'w'}}{\partial y} = 0$$

A la paroi, le vecteur vitesse est nul, donc $\langle \bar{v} \rangle$ et $\langle v' \bar{v} \rangle$ sont nuls ainsi que

$\bar{u}, \overline{u'v'}, \overline{v'^2}$, et $\overline{v'w'}$. il en résulte que, en tout point :

$$\overline{v'^2} = \overline{v'w'} = 0$$

La première équation de la quantité de mouvement donne avec ces hypothèses

$$\nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} - \overline{u'v'} = \text{Cte}$$

Cette constante a les dimensions du carré d'une vitesse que nous appellerons vitesse de frottement u_* , si bien que

$$\nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} - \overline{u'v'} = u_*^2 = \nu \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \right)_{y=0}$$

Nous définirons la longueur de frottement à partir de u_* et du coefficient de viscosité ν :

$$y_* = \frac{\nu}{u_*}$$

La solution du problème fait intervenir y , y_* (ou ν), u_* et u . Deux groupements \square interviennent et d'après le théorème de Vaschy-Buckingham, on a :

$$\frac{\bar{u}}{u_*} = \psi \left(\frac{y}{y_*} \right)$$

Très près de la paroi, le flux moléculaire domine devant le flux turbulent de sorte que

$$\rho \nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \gg \rho \overline{u'v'}$$

On obtient donc :

$$\nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} = u_*^2$$

dont la solution est :

$$\bar{u} = \frac{u_*^2}{\nu} y$$

ou

$$\bar{u}/u_* = y/y_*$$

Dans ce cas simplifié, la couche limite comprend donc une partie de caractère laminaire d'épaisseur δ_ν de l'ordre de grandeur de y_* . On pourra poser

$$\delta_\nu = \alpha_\nu y_*$$

où α_ν est à déterminer expérimentalement. Dans cette zone :

$$\psi = y/y_*$$

Plus loin de la paroi les flux turbulents deviennent plus importants que les flux moléculaires, de sorte que :

$$\rho \overline{u'v'} \gg \rho \nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial y}$$

On obtient alors

$$-\overline{u'v'} = u_*^2$$

Dans cette zone, les variations de vitesse ne dépendent plus de la viscosité moléculaire, c'est-à-dire de ν (ou de y_*). La loi $\frac{\bar{u}}{u_*} = \psi\left(\frac{y}{y_*}\right)$ doit être telle que

$\frac{\partial \bar{u}}{\partial y}$ ne dépende pas de y_* .

On a :

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} = \frac{u_*}{y_*} \psi\left(\frac{y}{y_*}\right)$$

La seule solution est

$$\psi' = 1 / \left(k \frac{y}{y_*} \right)$$

où k est une constante. Ainsi :

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} = \frac{u_*}{k y}$$

La solution de cette équation est

$$\frac{\bar{u}}{u_*} = \frac{1}{k} \text{Log}\left(\frac{y}{y_*}\right) + \text{Cte}$$

C'est la sous-couche logarithmique obtenue pour :

$$y \geq \delta_\ell > \delta_\nu$$

avec :

$$\delta_\ell = \alpha_\ell y_*$$

Connaissant α_ℓ par détermination expérimentale on en déduit la valeur de la constante en fonction de $\overline{u(\delta_\ell)}$.

En posant :

$$\alpha_0 = \alpha_\ell e^{-k \frac{u(\delta_\ell)}{u_*}}$$

on obtient alors :

$$\psi\left(\frac{y}{y_*}\right) = \frac{1}{k} \text{Log}\left(\frac{1}{\alpha_0} \frac{y}{y_*}\right)$$

On a donc ici un modèle à deux sous-couches, l'une visqueuse pour $0 < y < \delta_\nu$ et l'autre logarithmique pour $\delta_\ell < y$.

Le coefficient k peut être interprété à l'aide du modèle de Prandtl de la turbulence. On a en effet :

$$\overline{\rho u'v'} = -K_* \frac{\partial \bar{u}}{\partial y}$$

avec :

$$K_u = \rho L_p^2 \frac{\partial \bar{u}}{\partial y}$$

coefficient de viscosité turbulente.

On en déduit :

$$\overline{u'v'} = -L_p^2 \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \right)^2$$

Mais, dans la sous-couche logarithmique :

$$\overline{u'v'} = -u_*^2, \quad \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} = \frac{u_*}{k y}$$

il s'en suit évidemment que dans cette zone proche de la paroi, la longueur de mélange de Prandtl a pour expression :

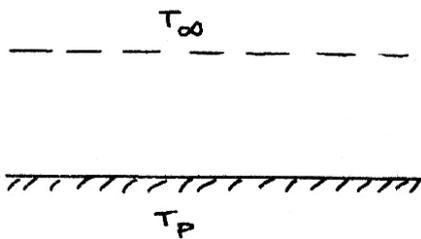
$$L_p = k y$$

Ces résultats précisent quelque peu ceux du paragraphe 5.3.

6.2. Méthode des échelles multiples et analyse dimensionnelle

La présente méthode permet de trouver des relations entre nombres sans dimension valables aussi bien en régime laminaire qu'en régime turbulent. Elle concerne des écoulements pouvant présenter des phénomènes de diffusion ou de conduction thermique. Nous l'appliquerons au cas d'une couche fluide.

Au voisinage d'une paroi on définit généralement le coefficient d'échange



thermique α . L'évolution de la température est limitée à une couche plus ou moins épaisse à travers laquelle le flux de chaleur échangé entre la paroi, de température T_p et l'écoulement non perturbé de température T_∞ , a pour expression :

$$q = \alpha (T_0 - T_\infty).$$

En tout point de la couche on a d'autre part :

$$q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}$$

Le nombre de Nusselt est défini comme :

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda}$$

En présence du phénomène de diffusion, si Y_p est la concentration de paroi et Y_∞ , celle de l'écoulement principal, l'échange de masse entre la paroi (dû à une réaction chimique, à une dissolution, ...) et l'écoulement sera :

$$J_D = \beta \rho (Y_0 - Y_\infty)$$

Comme, d'autre part, en tout point de la couche de diffusion

$$J_{Dj} = -\rho \mathcal{D} \frac{\partial Y}{\partial y}$$

on définit le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{\beta L}{\mathcal{D}}$$

Dans les deux cas, L est une dimension caractéristique du système.

On trouve expérimentalement des relations entre Nu, Re, Pr et entre Sh, Re et Sc, de la forme :

$$Nu = A Re^m Pr^n$$

$$Sh = A Re^m Sc^n$$

où les constantes A, m et n sont différentes dans les deux relations. La méthode des échelles multiples permet ici, grâce à l'analyse dimensionnelle modifiée, de déterminer des zones de valeurs pour m et n en régime laminaire et turbulent.

Nous verrons plus loin qu'elle permet de traiter d'autres problèmes.

Dans l'analyse dimensionnelle classique, les trois grandeurs de base universelles étaient la longueur, la masse et le temps. Dans l'analyse dimensionnelle par échelles multiples, nous supposons qu'il existe deux grandeurs de base pour les longueurs : L caractérisant l'échelle macroscopique et ℓ relative aux processus moléculaires. De même nous admettrons une macroéchelle T et une micro-échelle t pour le temps.

Dans un échange par diffusion (le même raisonnement est valable pour le transfert thermique) près d'une paroi, les paramètres sont :

U_∞ vitesse de l'écoulement

D longueur caractéristique (diamètre d'un tube par exemple)

ν , \mathcal{D} et β .

Le tableau des dimensions est le suivant :

	D	U_∞	ℓ	D	ν
L	1	1	0	0	u
ℓ	0	0	2	2	1-u
T	0	-1	0	0	-v
t	0	0	-1	-1	v-1

où β fait intervenir les quatre échelles, mais a la dimension globale d'une vitesse :

$$\beta = \frac{L^u \ell^{1-u}}{T^v t^{1-v}}$$

En prenant D , U_∞ et ν comme grandeurs de base (il y a ici trois grandeurs de base indépendantes), on construit les groupements Π suivants :

$$\Pi_D = \frac{\mathcal{D}}{\nu}$$

$$\Pi_\beta = \frac{\beta}{D^{u-v} U_\infty^v \nu^{1-v}}$$

avec la relation :

$$\nu = \frac{1+u}{2} \quad \text{ou} \quad u=2\nu-1$$

Le théorème de Vaschy-Buckingham nous donne :

$$\Pi_\beta = \psi(\Pi_D)$$

ou encore

$$\beta = D^{u-v} U_\infty^v \nu^{1-v} \psi\left(\frac{\mathcal{D}}{\nu}\right)$$

Admettons une loi en puissance pour ψ :

$$\psi = A \left(\frac{\mathcal{D}}{\nu}\right)^w$$

On trouve alors, compte-tenu de la relation existant entre u et v :

$$\frac{\beta L}{\mathcal{D}} = A \left(\frac{U_\infty D}{\nu}\right)^v \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}}\right)^{1-w}$$

ou encore

$$Sh = A Re^v Sc^{1-w}$$

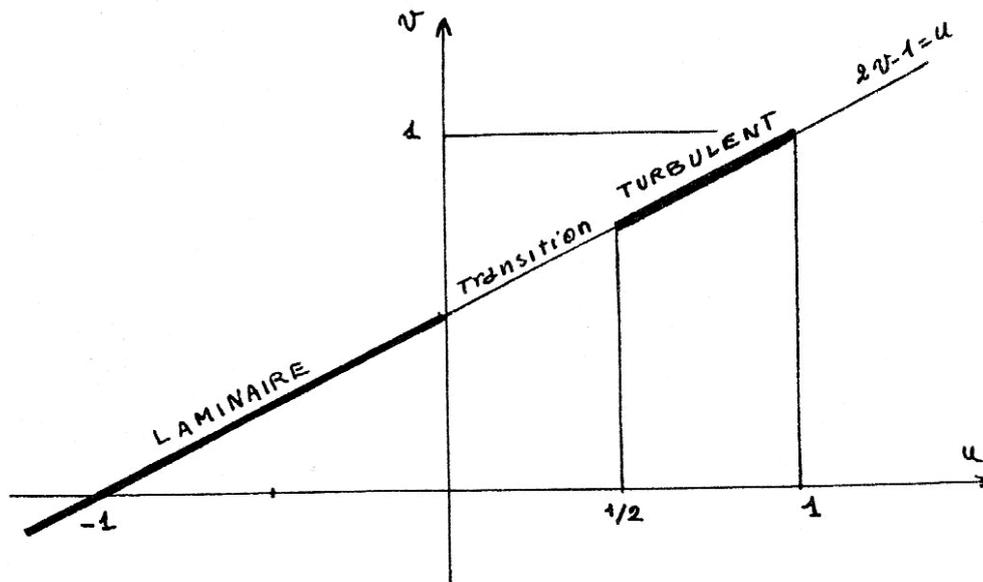
En régime turbulent, la participation des macroéchelles est la plus forte ; à la limite, pour les grands nombres de Reynolds, les microéchelles n'interviennent plus, ce qui fixe les exposants dans l'expression de β :

$$u = v = 1.$$

En régime laminaire, la participation des microéchelles est maximale (les macroéchelles interviennent encore), ce qui peut se traduire par :

$$\nu = 0, u = -1 \text{ mais aussi par } u = 0,$$

La réalité n'est pas aussi tranchée et l'on a en fait des zones du plan u, v valables en régime laminaire et en régime turbulent comme l'indique le schéma ci-dessous :



L'exposant w est, lui, indépendant de la nature de l'écoulement. On trouve donc
 $u < 0, \quad v < 0,5$ en régime laminaire
 $0,5 < u < 1, \quad 0,75 < v < 1$ en régime turbulent
 Ces résultats, et notamment le saut de l'exposant v lors de la transition du laminaire au turbulent sont confirmés par l'expérience.

Quant à l'exposant w , il est le même en régime laminaire et en régime turbulent. On montre que $(1 - w)$ est égal à $1/3$ au voisinage d'une paroi solide et à $1/2$ à l'interface fluide-fluide.

6.3 Diffusion turbulente et réaction chimique d'ordre un au voisinage d'une paroi

Admettons que le processus de diffusion ait lieu très près de la paroi, donc que l'épaisseur de la couche limite de diffusion soit faible devant la couche limite visqueuse.

Dans ce cas, on peut admettre que :

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \cong \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial y} \right)_0$$

La fluctuation de vitesse u' est telle que :

$$u' = -\ell'_u \frac{\partial \bar{u}}{\partial y}$$

où ℓ'_u est la longueur du jet aléatoire associée à u . Nous admettons que cette longueur est proportionnelle à la distance y à la paroi (voir 6.1.) comme sa moyenne quadratique L_P . Ainsi la fluctuation u' est proportionnelle à y .

L'équation de la continuité nous donne alors v' proportionnel à y^2 .

Par définition, le coefficient de diffusion turbulent K_D est égal (avec $\rho = \text{Cte}$) à :

$$K_D = \overline{\rho v' \ell'_D}$$

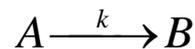
Admettons également que ℓ'_D soit proportionnel à y , Il s'en suit que

$$\frac{K_D}{\rho} = \varepsilon_D$$

est proportionnel à y^3 , soit :

$$\varepsilon_D = \gamma y^3$$

Envisageons alors le cas concret d'une paroi se dissolvant lentement dans un liquide en écoulement turbulent dans un tube, en présence d'une réaction chimique du premier ordre :



Le phénomène se produisant au voisinage immédiat de la paroi, on néglige tout effet de courbure de sorte que le bilan de masse de l'espèce A s'écrit :

$$\frac{d}{dy} \left[(\mathcal{D} + \varepsilon_D) \frac{dY}{dy} \right] = kY$$

Les conditions aux limites sont

$$Y = Y_s \text{ en } y=0$$

$$Y = Y_\infty \text{ en } y \rightarrow \infty$$

L'évaluation des termes de l'équation précédente donne :

$$\frac{d}{dy} \left[\mathcal{D} \frac{dY}{dy} \right] \approx \frac{\mathcal{D} Y_s}{\delta^2}$$

où δ est l'épaisseur de couche limite correspondante,

$$\frac{d}{dy} \left(\varepsilon_D \frac{dY}{dy} \right) \approx \gamma \delta Y_s$$

$$kY \approx kY_s$$

Une relation finale linéaire sera du type :

$$A \frac{\mathcal{D}}{\delta^2} + B \gamma \delta = k$$

Nous nous proposons de déterminer A et B et de déduire ainsi une relation valable en écoulement laminaire et en écoulement turbulent.

Pour $\gamma = 0$, la solution de l'équation de la diffusion est

$$Y = Y_s e^{-\sqrt{\frac{k}{\mathcal{D}}} y}$$

ce qui donne pour l'épaisseur de la couche limite δ :

$$\delta = \sqrt{\frac{\mathcal{D}}{k}}$$

On a par ailleurs

$$A \frac{\mathcal{D}}{\delta^2} = k$$

donc : $A=1$.

Appelons δ_1 l'épaisseur de la couche limite en l'absence de réaction chimique ($k=0$), on a

$$\frac{\mathcal{D}}{\delta_1^2} + B \gamma \delta_1 = 0$$

ce qui donne B en fonction de δ_1 , \mathcal{D} et γ .

On obtient finalement :

$$\left(\frac{\delta_1}{\delta}\right)^2 - \frac{\delta}{\delta_1} = \frac{k \delta_1^2}{\mathcal{D}}$$

Ce résultat, valable aussi bien en écoulement laminaire que turbulent, fournit le rapport des épaisseurs de couche limite avec et sans réaction chimique.

Si on introduit les coefficients d'échange de masse correspondants β et β_1 , on obtient

$$\left(\frac{\beta}{\beta_1}\right)^2 - \frac{\beta_1}{\beta} = \frac{k \mathcal{D}}{\beta_1^2}$$

Cette relation est en bon accord avec la solution exacte de l'équation différentielle.

L'établissement de relations algébriques linéaires entre les ordres de grandeur des termes apparaissant dans les équations différentielles, ou aux dérivées partielles d'un problème donné, permet fréquemment de trouver des relations globales très intéressantes et accessibles à l'expérience. Cette méthode sera d'un grand secours dans l'étude des écoulements turbulents.

CHAPITRE 9

ONDES REACTIVES ET NON-REACTIVES

Les milieux compressibles non réactifs peuvent être le siège de discontinuités macroscopiques plus ou moins intensives. Ainsi un écoulement fluide supersonique peut donner naissance à des ondes de choc qui se traduisent par une augmentation brutale de la pression.

Dans un mélange de combustible et de comburant, peuvent se produire des ondes de détonation qui sont également des ondes de compression. On réserve le nom d'onde de déflagration aux discontinuités chimiques conduisant à de faibles diminutions de pression, mais à des variations importantes de concentration et de température. La discussion entre onde de détonation et onde de déflagration se fait commodément dans le diagramme de Clapeyron au moyen de la théorie de Rankine-Hugoniot.

Détonation et déflagration sont des phénomènes de combustion ce qui suppose que les réactions chimiques sont exothermiques. Les ondes de déflagration planes ont été présentées au chapitre 7. D'autres cas de déflagration sont étudiés au chapitre 10.

Lorsque combustible et comburant ne sont pas pré mélangés on a encore affaire à un changement important des concentrations à la traversée de la flamme appelée, cette fois, flamme de diffusion.

D'autres situations peuvent se produire avec les milieux réactifs, en combustion ou hors du domaine de la combustion. On peut envisager, par exemple, le passage d'une onde de choc dans un mélange initialement à l'équilibre chimique, l'énergie de l'onde n'étant plus apportée cette fois par la réaction comme c'était le cas avec la détonation, mais par l'onde de choc. Une interaction entre le choc et les réactions chimiques a alors lieu. Ces problèmes d'interaction se posent également à propos de détonation si celle-ci est générée par le passage d'une onde de choc.

Nous aborderons dans ce chapitre ces différentes questions en commençant par quelques considérations thermodynamiques et des notions sur les ondes de choc et leur propagation. La propagation d'ondes faibles en proche équilibre chimique sera étudiée ensuite.

La théorie de Rankine-Hugoniot sera présentée. La structure de la détonation plane sera étudiée. Enfin, nous traiterons des ondes sphériques.

1. Considérations thermodynamiques

• Aux paragraphes 1 et 2 du chapitre 1, ont été données les significations des dérivées premières de l'énergie interne en fonction des grandeurs extensives dont elle dépend. Pour un mélange de N espèces chimiques, on a :

$$E = E(S, \mathcal{V}, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

et

$$T = \partial E / \partial S, \quad -p = \partial E / \partial \mathcal{V}, \quad \mu_j = \partial E / \partial n_j$$

Le potentiel chimique g par unité de masse a été introduit également avec $g_j = \mu_j / M_j$, ce qui conduit à des résultats analogues aux précédents avec :

$$E = E(S, V, m_1, m_2, \dots, m_N)$$

et

$$T = \partial E / \partial S, \quad -p = \partial E / \partial \mathcal{V}, \quad g_j = \partial E / \partial m_j$$

Nous allons voir ici que le second principe de la thermodynamique conduit, dans le cas d'équilibres stables, à des conditions sur les dérivées partielles secondes de l'énergie interne par rapport aux variables extensives et que cela n'est pas sans conséquence quant à des grandeurs et relations usuelles.

Etant donné un mélange de N espèces distribué de part et d'autre d'une paroi indéformable, adiabatique et imperméable, d'un récipient lui-même isolé de l'extérieur, on a le schéma suivant :

$E, S, \mathcal{V},$ n_i	$E', S',$ \mathcal{V}', n'_i
-----------------------------------	---------------------------------------

Chaque sous-système est à l'équilibre thermodynamique, à concentrations figées. Si l'on supprime la paroi (on suppose que cela ne nécessite qu'un travail négligeable), le mélange occupe tout le récipient et on admet qu'il atteint un nouvel état d'équilibre, ce qui constitue une caractéristique de stabilité de cet équilibre (Fig. 1b). On suppose qu'aucune réaction chimique n'a eu lieu au cours de la transformation.

$E_f, \quad S_f, \quad \mathcal{V}_f, \quad n_{jf}$

On obtient les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E + E' &= E_f \\ S + S' &\leq S_f \\ \mathcal{V} + \mathcal{V}' &= \mathcal{V}_f \\ n_j + n'_j &= n_{jf} \end{aligned}$$

Ainsi :

$$E(S, \mathcal{V}, n_1, n_2, \dots, n_N) + E(S', \mathcal{V}', n'_1, n'_2, \dots, n'_N) = E(S_f, \mathcal{V} + \mathcal{V}', n_1 + n'_1, n_2 + n'_2, \dots, n_N + n'_N)$$

Puisque : $\frac{\partial E}{\partial S} T > 0$,

$$E(S_f, \dots) \geq E(S + S', \dots)$$

il s'en suit que :

$$E(S, \mathcal{V}, n_j) + E(S', \mathcal{V}', n_j') \geq E(S + S', \mathcal{V} + \mathcal{V}', n_j + n_j')$$

Le caractère homogène du premier degré de la fonction $E(S, V, n_j)$ nous permet d'écrire :

$$\frac{1}{2} [E(S, \mathcal{V}, n_j) + E(S', \mathcal{V}', n_j')] \geq E\left(\frac{S + S'}{2}, \frac{\mathcal{V} + \mathcal{V}'}{2}, \frac{n_j + n_j'}{2}\right)$$

ce qui conduit à la conclusion suivante :

$E(S, \mathcal{V}, n_j)$ est une fonction convexe. On démontre aisément que ce résultat implique une matrice des dérivées partielles secondes :

$$\left\| \begin{array}{cccc} \partial^2 E / \partial S^2 & \partial^2 E / \partial S \partial \mathcal{V} & \partial^2 E / \partial S \partial n_1 \dots & \partial^2 E / \partial S \partial n_N \\ \partial^2 E / \partial \mathcal{V} \partial S & \partial^2 E / \partial \mathcal{V}^2 & \partial^2 E / \partial \mathcal{V} \partial n_1 \dots & \partial^2 E / \partial \mathcal{V} \partial n_N \\ \partial^2 E / \partial n_1 \partial S & \partial^2 E / \partial n_1 \partial \mathcal{V} & \partial^2 E / \partial n_1^2 \dots & \partial^2 E / \partial n_1 \partial n_N \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \partial^2 E / \partial n_N \partial S & \partial^2 E / \partial n_N \partial \mathcal{V} & \partial^2 E / \partial n_N \partial n_1 \dots & \partial^2 E / \partial n_N^2 \end{array} \right\| \quad \text{définie}$$

positive.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi, dans le cas de matrice symétrique, est que tous les mineurs principaux soient positifs. Ainsi :

$$\begin{aligned}\partial^2 E / \partial S^2 &= \partial T / \partial S > 0 \\ \partial^2 E / \partial \mathcal{V}^2 &= -\partial p / \partial \mathcal{V} > 0 \\ \partial^2 E / \partial S^2 \partial^2 E / \partial \mathcal{V}^2 - (\partial^2 E / \partial S \partial \mathcal{V})^2 &> 0 \\ \partial^2 E / \partial n_j^2 &= \partial \mu_j / \partial n_j > 0, \text{ etc.}\end{aligned}$$

Les résultats sont analogues en remplaçant les nombres de moles n_j par les masses m_j des espèces.

Quelles sont les conséquences pour l'unité de masse du mélange ? Il faut alors tenir compte de la relation :

$$\sum_{j=1}^N \mathcal{M}_j n_j = 1$$

Cette relation supplémentaire ne modifie pas la convexité de la fonction E qui devient alors e et dépend alors de $N+1$ variables indépendantes au lieu de $N+2$.

On peut généraliser ce résultat au cas où l'on s'impose de plus une dépendance des concentrations d'un certain nombre R de degrés d'avancement ξ_r indépendants.

$$n_j = n_j^0 + \sum_{r=1}^R \nu_{jr} \xi_r$$

Soient A_r les affinités chimiques correspondantes, on a :

$$A_r = - \sum_{j=1}^N \nu_{jr} \mu_j$$

Alors :

$$\begin{aligned}e &= e(s, v, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R) \\ de &= T ds - p dv - \sum_{r=1}^R A_r d\xi_r\end{aligned}$$

Posons, suivant une convention classique :

$$\partial^2 e / \partial x \partial y = e_{xy}$$

La convexité de la fonction énergie interne se traduit par le caractère défini, positif de la matrice :

$$\begin{vmatrix} e_{ss} & e_{sv} & e_{s\xi_1} & \dots & e_{s\xi_R} \\ e_{vs} & e_{vv} & e_{v\xi_1} & \dots & e_{v\xi_R} \\ e_{\xi_1 s} & e_{\xi_1 v} & e_{\xi_1 \xi_1} & \dots & e_{\xi_1 \xi_R} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ e_{\xi_R s} & e_{\xi_R v} & e_{\xi_R \xi_1} & \dots & e_{\xi_R \xi_R} \end{vmatrix}$$

Examinons les conséquences de ce résultat.

- Cas d'un fluide simple (un seul constituant) :

$$e_{ss} > 0, \quad e_{vv} > 0, \quad e_{ss}e_{vv} - e_{sv}^2 > 0$$

- Chaleurs spécifiques :

$$c_v = (d\bar{q}/dT)_v = T(\partial s/\partial T)_v = T/e_{ss} > 0$$

$$c_p = (d\bar{q}/dT)_p = T(\partial s/\partial T)_p = T/(e_{ss} - e_{sv}^2/e_{vv}) > 0$$

or, si p=Cte, on a :

$$-dp = 0 = e_{vs}ds + e_{vv}dv$$

$$dT = e_{ss}ds + e_{sv}dv = \left(e_{ss} - \frac{e_{sv}^2}{e_{vv}} \right) ds$$

d'où :

$$c_p = T/(e_{ss} - e_{sv}^2/e_{vv}) > 0$$

de plus :

$$c_p - c_v = T/[e_{ss}(e_{vv}/e_{sv}^2 - 1)] > 0$$

- Célérité caractéristique :

-

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = v^2 e_{vv} > 0$$

on pose donc :

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s > 0$$

- Cas d'un mélange à un seul degré de liberté chimique.

- Si le mélange est à composition chimique figée, les résultats sont analogues aux précédents :

$$c_{vf} > 0, c_{pf} > 0, c_{pf} - c_{vf} > 0,$$

$$c_f^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{s,\xi}$$

- Si le mélange est à l'équilibre chimique, on a :

$$A = 0, c_{ve} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,A} = T \left(e_{ss} - e_{s\xi}^2 / e_{\xi\xi}\right) > 0,$$

$$c_{pe} > 0, c_{pe} - c_{ve} > 0,$$

$$c_e^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{s,A} = \mathcal{G}^2 \left(e_{v\mathcal{G}} - e_{v\xi}^2 / e_{\xi\xi}\right) \leq c_f^2$$

En revanche on ne peut rien dire des signes de quantités telles que :

$$a = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{s,\rho} = -e_{v\xi}$$

ou

$$b = \left(\frac{\partial p}{\partial A}\right)_{s,\rho} = e_{v\xi} / e_{\xi\xi}$$

Le rapport b/a, égal à $(-1/e_{\xi\xi})$ est, lui, toujours négatif.

- Cas d'un mélange à plusieurs degrés de liberté chimiques

• Les inégalités obtenues sont les mêmes que pour un seul degré de liberté.

• On peut envisager des états thermodynamiques pour lesquels certains des ξ_r sont

constants et les A_r correspondant aux autres ξ_r sont nuls. On définit alors de nouvelles inégalités, des chaleurs spécifiques et des célérités caractéristiques telles que :

$$c_K^2 = (\partial p / \partial \rho)_{s, \xi_1, \dots, \xi_K, A_{K+1}, \dots, A_R}$$

2. Ondes continues et discontinues en milieu barotrope

Considérons un gaz en mouvement dans un tube rectiligne adiabatique et admettons une évolution unidimensionnelle instationnaire. Les variables sont l'abscisse x le long du tube et le temps. Supposons qu'aucun phénomène irréversible n'ait lieu, excepté éventuellement dans des surfaces de discontinuité normales à l'axe des abscisses.

Dans une zone continue, dont l'étendue peut varier au cours du temps, les équations du mouvement sont (bilans de masse et de quantité de mouvement, évolution isentropique) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial s}{\partial t} + u \frac{\partial s}{\partial x} &= 0 \end{aligned}$$

La dernière équation indique que l'entropie de chaque particule de fluide que l'on suit dans son mouvement est constante. Si l'entropie est uniforme dans le milieu à un instant initial donné, elle restera donc uniforme aux instants ultérieurs. L'état du gaz est donc parfaitement descriptible par une seule variable d'état : pression ou masse volumique ou température, etc. L'évolution est alors dite barotrope.

On définit la célérité caractéristique c par l'égalité

$$c^2 = (\partial p / \partial \rho)_s$$

(on sait que $(\partial p / \partial \rho)_s$ est toujours positif).

Pour l'écoulement étudié, on aura donc simplement :

$$dp = c^2 d\rho$$

Le bilan de masse devient donc :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{u}{c^2} \frac{\partial p}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

Les bilans de masse et de quantité de mouvement peuvent être réécrits comme suit :

$$\frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{u}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial x} + c \frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{c}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial x} = 0$$

La fonction P telle que :

$$dP = dp / \rho c$$

apparaît naturellement de sorte que l'on a :

$$\frac{\partial P}{\partial t} + u \frac{\partial P}{\partial x} + c \frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + c \frac{\partial P}{\partial x} = 0$$

En combinant ces deux équations on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial(u+P)}{\partial t} + (u+c) \frac{\partial(u+P)}{\partial x} = 0 & (\alpha) \\ \frac{\partial(u-P)}{\partial t} + (u-c) \frac{\partial(u-P)}{\partial x} = 0 & (\beta) \end{cases}$$

Ces équations signifient simplement que :

- la quantité $u + P$ est constante en suivant le mouvement de vitesse $u + c$, c'est-à-dire que :

$$u+P = \alpha \text{ lorsque } dx = (u+c) dt \quad (\alpha)$$

- la quantité $u - P$ est constante dans le mouvement de vitesse $u - c$

$$u-P = \beta \text{ lorsque } dx = (u-c) dt \quad (\beta)$$

Les lignes (α) et (β) sont appelées lignes caractéristiques. En tout point, l'état et le mouvement du fluide sont parfaitement définis par la grandeur d'état thermodynamique P et la vitesse particulière u. Les quantités $u + P$ et $u - P$ constituent des informations sur le fluide. Leur connaissance simultanée en un même point de l'espace définit complètement l'état du fluide en ce point à l'instant considéré.

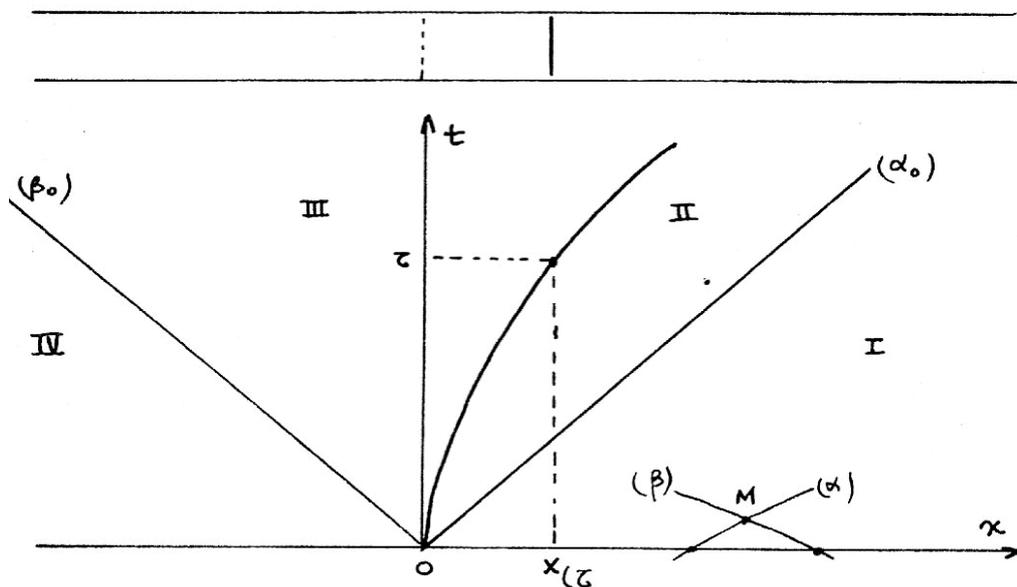
L'information $u + P$ se conserve le long d'une caractéristique (α) et se propage à la vitesse $u + c$.

L'information $u - P$ se conserve le long de (β) et se propage à la vitesse $u - c$.

De ces observations l'on déduit l'interprétation de la vitesse caractéristique c dans un milieu initialement au repos, une petite perturbation se propagera à la vitesse c et $-c$. La quantité c est donc la célérité du son dans le milieu considéré.

Exemple :

Considérons un piston en mouvement dans un cylindre infini à partir d'une position de repos. Nous nous proposons de décrire graphiquement le mouvement dans le plan (x, t) dans le cas d'un gaz idéal initialement au repos. Le mouvement du piston est donné par $X = X(t)$ avec $d^2X/dt^2 = 0$.



Aux instants voisins de $t = 0$, par un point M passent deux lignes caractéristiques qui coupent l'axe Ox . Pourvu que l'on se trouve suffisamment loin de la courbe $x = X(t)$ caractérisant le mouvement du piston, ces caractéristiques coupent directement l'axe Ox . On a donc en M :

$$u + P = P_0 \quad (\alpha)$$

$$u - P = -P_0 \quad (\beta)$$

On en déduit que, en M, état du gaz est le même que celui du fluide au repos $u = 0, P = P_0, c = c_0$.

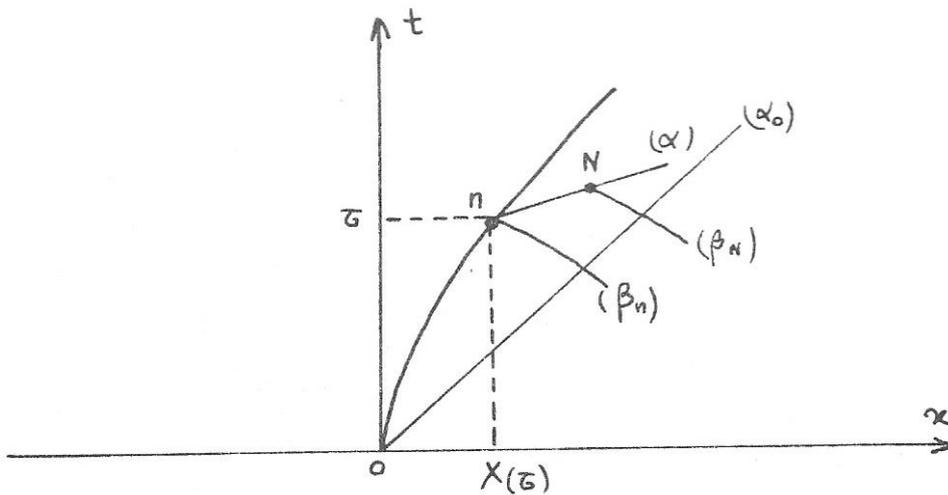
Dans cette zone les lignes caractéristiques sont des droites de pente :

$$\frac{dt}{dx} = c_0^{-1} \quad (\alpha)$$

$$\frac{dt}{dx} = -c_0^{-1} \quad (\beta)$$

Ce domaine de repos est limité, à droite par une caractéristique (α_0) et à gauche de la courbe $x = X(t)$ par une caractéristique (β_0) , dans le cas de la figure où nous supposons que $dX/dt > c_0^{-1}$.

En dehors de cette zone de repos (zone I et IV) on montre aisément que les caractéristiques (α) sont des droites dans la région II et qu'il en est de même des caractéristiques (β) dans la région III. Le schéma suivant indique la démarche permettant la détermination des conditions en un point N quelconque de la région II.



$$u + P = u_n + P_n \quad (\alpha)$$

$$u - P = -P_n \quad (\beta_N)$$

$$u + P_n = -P_0 \quad (\beta_n)$$

$$u_n = dX/dt = \dot{X}$$

Il s'en suit qu'en N :

$$u + P = 2\dot{X} + P_0$$

$$u - P = -P_0$$

et que :

$$u = \dot{X}$$

$$P = P_0 + \dot{X}$$

Au point N, les conditions u et P sont entièrement déterminées en fonction de P_0 et de \dot{X} qui représente la vitesse du piston au point n, c'est-à-dire à un instant τ antérieur. Ces conditions restent identiques sur la caractéristique (α) considérée. Il s'en suit que sur (α), c est également constant donc que la pente $(u + c)^{-1}$ de cette caractéristique est constante. Les caractéristiques (α) sont donc bien des droites dans la région II. Il en est de même des caractéristiques (β) de la région III.

Dans le cas d'un gaz idéal, il est facile de montrer qu'une détermination de P est :

$$p = \frac{2c}{\gamma - 1}$$

Dans la région II on a donc au point N :

$$u = \dot{X}$$

Il s'en suit que la pente de la caractéristique (α) est définie par :

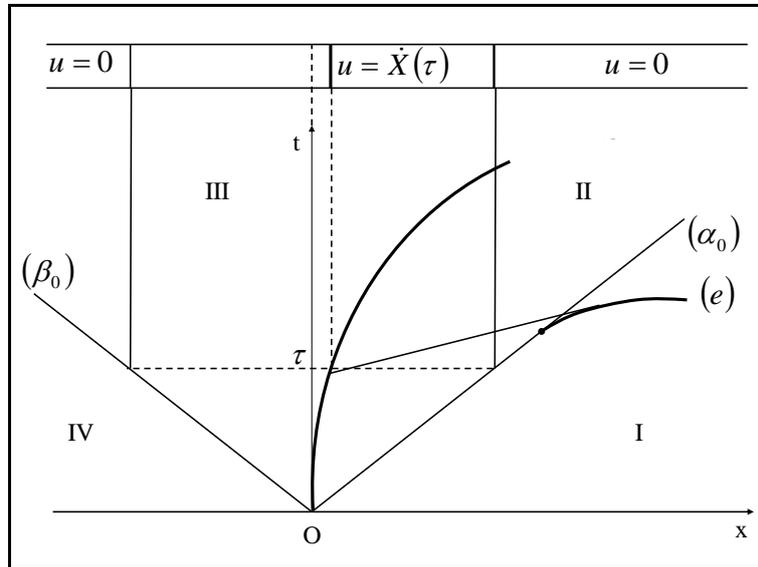
$$\frac{dt}{dx} = \left(c_0 + \frac{\gamma + 1}{2} \dot{X} \right)$$

Cette pente est une fonction décroissante du temps τ , si $\dot{X}(\tau)$ est une fonction croissante de τ , ce qui correspond au cas de la figure. Dans ce cas, les caractéristiques (α) de la région II forment un faisceau convergent de droites. Inversement, les caractéristiques (β) de la région III forment un faisceau divergent de droites. Dès que X devient constant (mouvement uniforme du piston) les droites deviennent parallèles.

Une contradiction apparaît dans la zone II. En effet, les droites se coupent à distance finie. Il y aurait donc plusieurs vitesses en un point, ce qui n'est pas correct. Cela se produit dans une zone du plan (x, t) comprise entre (α_0) et enveloppe (e) des caractéristiques (α) de la région II.

Par exemple, pour $\dot{X} = \Gamma \tau$ (mouvement uniformément accéléré du piston), l'enveloppe (e) a pour équation :

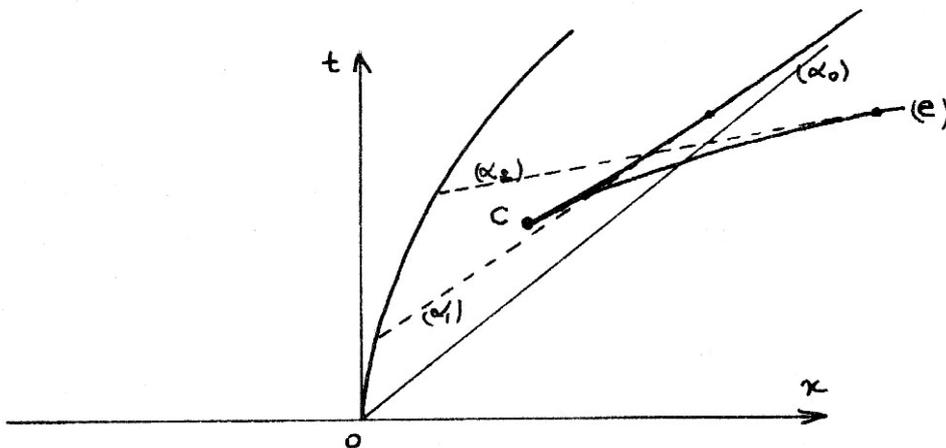
$$x = \frac{1}{2\gamma\Gamma} \left(\frac{\gamma+1}{2} \Gamma t - c_0 \right)^2 + c_0 t$$



Cette contradiction ne peut être surmontée qu'en admettant la naissance d'une onde de choc en avant du piston à partir de l'instant :

$$t_c = \frac{2c_0}{(\gamma+1)\Gamma}$$

Avant la formation du choc, l'évolution est celle de la figure 4. Pour un mouvement continu accéléré du piston d'accélération nulle à l'instant initial, renveloppe (e) a l'allure indiquée ci-dessous :



Si maintenant, on impose au piston la vitesse $V = c$ dès l'instant initial, le choc apparaît maintenant immédiatement car la zone d'accélération est concentrée alors à l'origine. A gauche et à droite du piston et de part et d'autre du choc, la théorie précédente est valable. Il nous reste à déterminer le mouvement de l'onde de choc. Nous nous limiterons aux cas où la vitesse du piston est constante $\dot{X} = V_p > 0$. L'expérience prouve que le choc a lui aussi une vitesse constante $w > V_p$.

3. Vitesse d'un choc droit généré par un piston

Les équations du bilan à travers une surface de discontinuité ont été établies au paragraphe 3.9. Nous admettons ici que le fluide est parfait et barotrope de part et d'autre de cette surface et que le problème est unidimensionnel. En l'absence d'accumulation ou de production de quantité de mouvement et d'énergie totale dans l'onde on a donc :

$$\begin{aligned} [\rho(u-w)] &= 0 \\ [p + \rho u(u-w)] &= 0 \\ \left[pu + \rho \left(e + \frac{u^2}{2} \right) (u-w) \right] &= 0 \\ \hat{W}_s = [\rho s(u-w)] &\geq 0 \end{aligned}$$

Si les indices 1 et 2 correspondent respectivement à l'amont et à l'aval immédiats du choc, on a :

$$\begin{aligned} \rho_1(u_1 - w) &= \rho_2(u_2 - w) = \dot{m}, \text{ débit unitaire à travers le choc.} \\ p_1 + \rho_1 u_1(u_1 - w) &= p_2 + \rho_2 u_2(u_2 - w) \\ p_1 u_1 + \rho_1 \left(e_1 + \frac{u_1^2}{2} \right) (u_1 - w) &= p_2 u_2 + \rho_2 \left(e_2 + \frac{u_2^2}{2} \right) (u_2 - w) \end{aligned}$$

On démontre aisément que l'on a également, en posant $v = u - w$:

$$\begin{aligned} \rho_1 v_1 &= \rho_2 v_2 = \dot{m}, \text{ débit unitaire à travers le choc.} \\ p_1 + \rho_1 v_1^2 &= p_2 + \rho_2 v_2^2 \\ p_1 v_1 + \rho_1 \left(e_1 + \frac{v_1^2}{2} \right) v_1 &= p_2 v_2 + \rho_2 \left(e_2 + \frac{v_2^2}{2} \right) v_2 \end{aligned}$$

ce qui revient à se placer dans un référentiel galiléen lié à l'onde à l'instant considéré.

L'équation de l'énergie s'écrit, en mettant le produit $p v = \dot{m}$ en facteur

$$h_1 + \frac{v_1^2}{2} = h_2 + \frac{v_2^2}{2}$$

Dans ce qui suit, nous admettrons que le fluide considéré est un gaz idéal. On a alors

$$h = c_p T = \frac{c^2}{\gamma - 1}$$

puisque :

$$c^2 = \gamma r T = \gamma \frac{p}{\rho}$$

de sorte que l'équation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{c_1^2}{\gamma - 1} + \frac{v_1^2}{2} = \frac{c_2^2}{\gamma - 1} + \frac{v_2^2}{2} = \frac{\lambda + 1}{2(\gamma - 1)} c_*^2$$

où c_* vitesse critique, est défini par les deux premiers membres en faisant et $c_1 = v_1 = c_*$ ou $c_2 = v_2 = c_*$. Cette relation est l'équation d'Hugoniot.

L'équation de la quantité de mouvement nous donne :

$$\frac{p_1}{\rho_1 v_1} + v_1 = \frac{p_2}{\rho_2 v_2} + v_2$$

après division par $\dot{m} = \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$. Soit encore :

$$\frac{c_1^2}{\gamma_1} + v_1 = \frac{c_2^2}{\gamma_2} + v_2$$

Remplaçons c_1 et c_2 par leurs valeurs en fonction de v_1 , v_2 , tirées de la double équation d'Hugoniot. Après simplification, on a :

$$v_1 v_2 = c_*^2$$

c'est la relation de Prandtl.

Ces relations vont nous permettre de calculer la vitesse w d'un choc traversant un milieu initialement à repos. Nous admettrons pour cela que les vitesses sont uniformes de part et d'autre du choc. Nous montrerons ensuite que le résultat obtenu est cohérent avec le cas du piston en mouvement uniforme. On a ici :

$$v_1 = -w$$

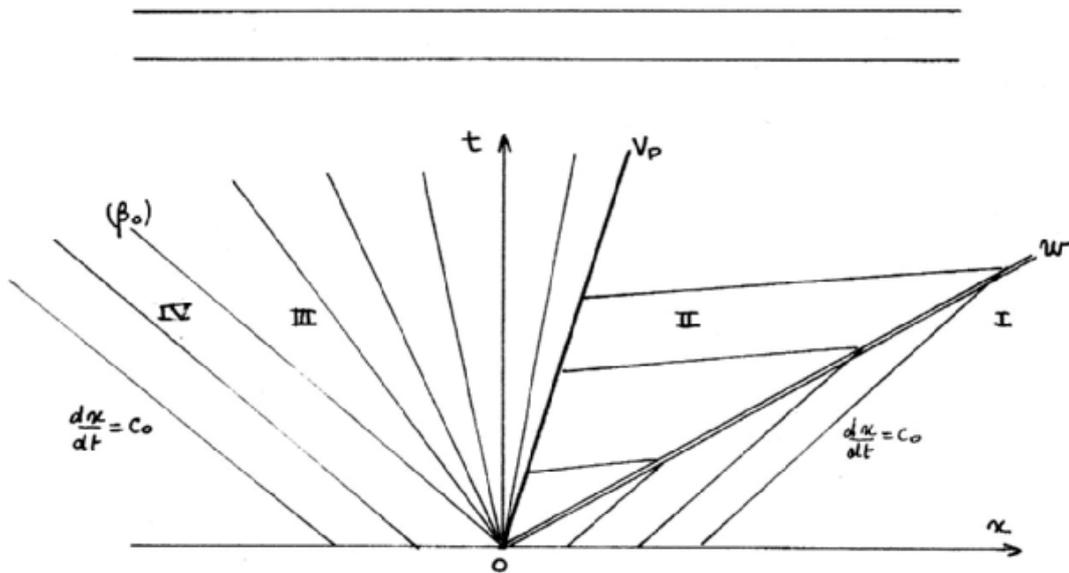
$$v = u_2 - w$$

Des relations d'Hugoniot et de Prandtl, on tire :

ou encore, l'état amont étant désigné par l'indice 0 :

Cette expression fournit la relation cherchée entre u_2 et w . Elle s'écrit encore :

Pour un piston de vitesse constante, le résultat peut être représenté par la figure suivante :



Les régions I et IV sont au repos. Dans la région II la vitesse est constante et égale à la vitesse du piston V_P . La vitesse w est déterminée par l'équation précédente en faisant $u_2 = V_P$:

$$V_P = \frac{2}{\gamma+1} \frac{w^2 - c_0^2}{w}$$

Les caractéristiques (α) y sont des droites dont la pente se détermine connaissant c_2 . Les formules obtenues en écoulement continu ne sont pas applicables pour trouver cette pente car l'écoulement n'est pas isentropique à la traversée d'un choc.

On a bien entendu pour la pente de (α) :

$$\frac{dt}{dx} = c_2 + V_P$$

L'équation d'Hugoniot et la relation de Prandtl fournissent la valeur de c_2 :

$$c_2^2 = (w - V_P) \left(w + \frac{\gamma - 1}{2} V_P \right)$$

Dans la région III, on obtient une détente centrée à l'origine. Lorsque la vitesse » du piston est faible devant c_0 on obtient :

$$w = c_0 + \frac{\gamma + 1}{4} V_P$$

$$c_2 = c_0 + \frac{\gamma - 1}{2} V_P$$

$$\frac{dt}{dx} = \pi = c_0 + \frac{\gamma + 1}{2} V_P, \quad (\text{Pente } dt/dx \text{ de la caractéristique}).$$

On en déduit que la vitesse de l'onde de choc faible est égale à la demi somme de la célérité du son c_0 et de l'inverse de la pente $\frac{dt}{dx}$ des caractéristiques après le choc. Dans le diagramme (x, t) on peut écrire aussi :

$$\frac{\pi^{-1} + c_0^{-1}}{2} = w^{-1}$$

Si on néglige les termes du premier ordre en V_P/c_0 , on voit que l'onde de choc se propage avec une célérité égale à la célérité du son, son intensité est alors très faible et il n'est plus utile de la considérer comme un phénomène discontinu.

Dans ce qui suit, nous allons étudier ces ondes faibles et envisager le cas d'un mélange réactif dont l'état de référence est le repos et l'équilibre chimique.

4. Petits mouvements d'un fluide en théorie linéarisée

4.1. Cas du fluide non réactif.

Bien que ce cas ait été présenté dans le paragraphe 9.2, pour les petits mouvements unidimensionnels, nous allons établir l'équation linéarisée du mouvement, qui sera applicable à d'autres cas. Nous appliquerons la même méthode au mélange réactif en proche équilibre au paragraphe 9.4.2 et nous étudierons dans ce cas la propagation du son.

Posons :

$$\vec{v} = \varepsilon \vec{v}_1, \quad p = p_0 + \varepsilon p_1, \quad \rho = \rho_0 + \varepsilon \rho_1, \quad s = s_0 + \varepsilon s_1$$

L'écoulement étant isentropique (fluide parfait), on a :

$$s_1 = 0$$

donc :

$$p_1 = c_0^2 \rho_1$$

où c_0 est la célérité caractéristique dans l'état de référence désigné par l'indice 0.

Les équations de bilan linéarisées sont les suivantes

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \vec{v}_1 &= 0 \\ \rho_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} + \operatorname{grad} p_1 &= 0 \end{aligned}$$

On peut poser :

$$\vec{v}_1 = \operatorname{grad} \varphi_1$$

et éliminer p_1 , $\square I$ et \vec{v}_1 entre ces équations. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_1}{\partial t} &= -\rho_0 c_0^2 \Delta \varphi_1 \\ \rho_0 \operatorname{grad} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \right) + \operatorname{grad} p_1 &= 0 \end{aligned}$$

La dernière équation nous donne :

$$p_1 = -\rho_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t}$$

En remplaçant p_1 par sa valeur dans la première équation, on obtient :

$$\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial t^2} - c_0^2 \Delta \varphi_1 = 0$$

La solution de cette équation linéaire aux dérivées partielles permet de déterminer l'évolution dans le cas de petits mouvements.

On peut considérer que la solution générale de cette équation est la somme de solutions élémentaires du type :

$$f = \hat{f} e^{i(\vec{K} \cdot \vec{x} - \omega t)}$$

Si l'on suppose que ω est réel on trouve que \vec{K} , vecteur nombre d'onde l'est aussi. En effet, on obtient :

$$-\omega^2 \hat{\varphi}_1 + c_0^2 \vec{K}^2 \hat{\varphi}_1 = 0$$

soit :

$$\vec{K}^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2}$$

Le vecteur \vec{K} est à composantes réelles et sa longueur K est égale à ω/c_0 . Or ω/K est par définition la vitesse de propagation du phénomène ondulatoire. Celui-ci, nous le vérifions une fois encore, se propage bien à la vitesse caractéristique c_0 .

Envisageons alors le cas particulier du mouvement unidimensionnel avec un piston animé de petits mouvements :

$$\frac{dX(t)}{dt} = \varepsilon \frac{dX_1(t)}{dt} = \varepsilon V_{P1}$$

Etudions la partie droite du cylindre $x > X(t)$, supposée infinie. L'équation à vérifier est :

$$\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial t^2} - c_0^2 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} = 0$$

Sa solution générale est :

$$\varphi_1 = f(x - c_0 t) + g(x + c_0 t)$$

Ou, en posant :

$$\begin{aligned} \xi &= x - c_0 t \\ \eta &= x + c_0 t \end{aligned}$$

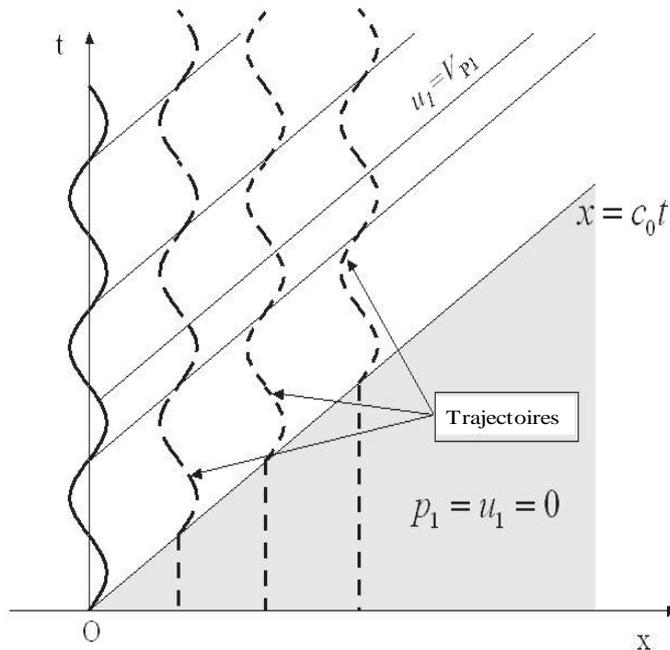
on a :

$$\varphi_1 = f(\xi) + g(\eta)$$

On constate donc que :

$$\begin{aligned} u_1 + \frac{P_1}{\rho_0 c_0} &= \alpha = Cte \quad \text{pour } \xi = Cte = x - c_0 t \\ v_1 - \frac{P_1}{\rho_0 c_0} &= \beta = Cte \quad \text{pour } \eta = Cte = x + c_0 t \end{aligned}$$

L'analyse du mouvement est alors la même qu'au paragraphe 9.2.



Les lignes caractéristiques (α) sont cette fois-ci des droites parallèles de pente c_0^{-1} .

Lorsque $x > c_0 t$, $t > 0$, on trouve $\varphi_1 = 0$, $u_1 = p_1 = 0$ et, pour $c_0 t > x > X(t)$, on obtient :

$$\varepsilon \varphi_1 = -c_0 X \left(t - \frac{x}{c_0} \right), \quad u_1 = \frac{dX}{dt} \left(t - \frac{x}{c_0} \right)$$

et

$$p_1 = \rho_0 c_0 u_1$$

4.2. Cas du fluide mono réactif.

La réaction chimique envisagée est supposée réversible et en proche équilibre. Soit ξ son degré d'avancement ; on a, en l'absence de diffusion :

$$\rho d\xi/dt = LA$$

où A est l'affinité chimique.

Les autres équations du problème sont :

$$d\rho/dt + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0$$

$$\rho d\vec{v}/dt + \operatorname{grad} p = \mathbf{0}$$

$$\rho ds/dt = LA^2/T$$

Il faut ajouter à ce système les équations d'état du mélange ou sa loi énergétique fondamentale, par exemple sous la forme :

$$e = e(s, v, \xi), \quad v = 1/\rho$$

L'état de référence est caractérisé par :

$$\rho = \rho_0, p = p_0, \vec{v} = 0, A = 0, \xi = \xi_0$$

et l'état faiblement perturbé par :

$$\rho = \rho_0 + \varepsilon \rho_1, p = p_0 + \varepsilon p_1, \vec{v} = \varepsilon \vec{v}_1$$

$$s = s_0 + \varepsilon s_1, A = \varepsilon A_1, \xi = \xi_0 + \varepsilon \xi_1$$

La théorie linéarisée nous donne alors :

$$\rho_0 \partial \xi_1 / \partial t = L_0 A_1$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \vec{v}_1 = 0$$

$$\rho_0 \partial \vec{v}_1 / \partial t + \nabla p_1 = 0$$

$$s_1 = 0$$

En choisissant s , p et ξ comme variables thermodynamiques, on a :

$$p_1 = c_{f0}^2 \rho_1 + a_0 \xi_1$$

où

$$c_f = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, \xi}^{1/2}$$

est la célérité du son locale du milieu dont la composition serait figée. La célérité c_1 est identique à la célérité c d'un fluide non réactif. D'autre part :

$$a = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{s, \rho}$$

est une grandeur thermodynamique.

Si l'on prend maintenant s , ρ et A comme variables, on a :

$$p_1 = c_{e0}^2 \rho_1 + b_0 A_1$$

avec :

$$c_e = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s, A}^{1/2}$$

où c_e est la célérité du son dans un mélange à l'équilibre chimique (celui-ci est

défini par $A = 0$), et :

$$b = \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{s, \rho}$$

Remarque : On sait que c_f et c_e sont des nombres réels positifs, on ne connaît pas à priori les signes de a et b . Cependant si l'on envisage une réaction chimique à volume constant, on a en proche équilibre :

$$\rho_0 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} = L_0 A_1, p_1 = a_0 \xi_1 = b_0 A_1$$

d'où :

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial t} - (L_0 a_0 / \rho_0 b_0) \xi_1 = 0$$

de sorte que :

$$\tau_{v0} = -\rho_0 b_0 / L_0 a_0 > 0$$

représente le temps caractéristique de la réaction.

De même, pour une réaction à pression constante, on aura :

$$\tau_{p0} = -\rho_0 b_0 c_{f0} / L_0 a_0 c_{e0} > 0$$

On retrouve ainsi le résultat établi au paragraphe 1 suivant lequel les grandeurs a et b sont de signes contraires.

On a successivement :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} + \text{grad } p_1 = 0$$

d'où :

$$v_1 = \text{grad } \varphi_1$$

$$p_1 = -\rho_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t}$$

L'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \text{div} \vec{v}_1 = 0$$

nous donne :

$$\frac{1}{c_{f0}^2} \left(\frac{\partial p_1}{\partial t} - a_0 \frac{\partial \xi_1}{\partial t} \right) + \rho_0 \text{div} \vec{v}_1 = 0$$

ou encore, puisque $\rho_0 \partial \xi_1 / \partial t = L_0 A_1$:

$$c_{f_0}^2 \Delta \varphi_1 - \partial^2 \varphi_1 / \partial t^2 = (L_0 a_0 / \rho_0^2) A_1$$

Dérivons les deux membres par rapport à t, il vient :

$$(\partial / \partial t) [c_{f_0}^2 \Delta \varphi_1 - \partial^2 \varphi_1 / \partial t^2] = (L_0 a_0 / \rho_0^2 b_0) (p_1 - c_{e_0}^2 \rho_1)$$

ou encore :

$$(\partial / \partial t) [c_{f_0}^2 \Delta \varphi_1 - \partial^2 \varphi_1 / \partial t^2] - (L_0 a_0 / \rho_0^2 b_0) [c_{e_0}^2 \Delta \varphi_1 - \partial^2 \varphi_1 / \partial t^2] = 0$$

Cette équation, qui régit le mouvement des petites perturbations, peut s'écrire, d'après ce qui précède, sous l'une des deux formes équivalentes :

$$\begin{aligned} \tau_{v_0} (\partial / \partial t) [\partial^2 \varphi_1 / \partial t^2 - c_{f_0}^2 \Delta \varphi_1] + \partial^2 \varphi_1 / \partial t^2 - c_{e_0}^2 \Delta \varphi_1 &= 0 \\ \tau_{p_0} (\partial / \partial t) [c_{f_0}^{-2} \partial^2 \varphi_1 / \partial t^2 - \Delta \varphi_1] + c_{e_0}^{-2} \partial^2 \varphi_1 / \partial t^2 - \Delta \varphi_1 &= 0 \end{aligned}$$

L'équation aux dérivées partielles en φ_1 est linéaire. On peut rechercher des solutions élémentaires du type $\varphi_1 = \hat{\varphi} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}$ représentant des ondes planes libres de fréquence $\omega/2\pi$. On obtient pour K et ω l'équation suivante :

$$i\omega \tau_{v_0} (c_{f_0}^2 K^2 - \omega^2) - (c_{e_0}^2 K^2 - \omega^2) = 0$$

qui nous donne K^2 en fonction de ω :

$$K^2 = \frac{\omega^2 (1 - i\omega \tau_{v_0})}{c_{e_0}^2 - i\omega \tau_{v_0} c_{f_0}^2}$$

Deux cas limites sont intéressants. Lorsque $\omega \tau_v$ est voisin de zéro (vibration très lente), l'évolution est lente devant la réaction chimique et l'équilibre chimique est réalisé à tout instant, on trouve alors :

$$\omega^2 / K^2 \cong c_{e_0}^2$$

et la célérité de propagation des petits mouvements est égale à c_e , qui représente bien la célérité du son à l'équilibre chimique. Lorsque $\omega\tau_v$ est grand (vibration très rapide), les réactions chimiques sont figées, on trouve :

$$\omega^2 / K^2 \cong c_{f0}^2$$

comme dans le cas non réactif.

Dans le cas de valeurs finies de $\omega\tau_v$, il y a relaxation. L'exposant $i(\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{x}} - \omega t)$ s'écrit aussi $i\omega(\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{x}}/\omega - t)$.

Si l'on décompose le vecteur nombre d'onde $\vec{\mathbf{K}}$ en sa partie réelle $\vec{\mathbf{K}}_r$ et sa partie imaginaire $\vec{\mathbf{K}}_i$, cet exposant devient égal à :

$$-\vec{\mathbf{K}}_i \cdot \vec{\mathbf{x}} + i\omega \left(\frac{\vec{\mathbf{K}}_r \cdot \vec{\mathbf{x}}}{\omega} - t \right)$$

Ainsi $\vec{\mathbf{K}}_i$ caractérise l'amortissement spatial de l'onde et $\vec{\mathbf{K}}_r/\omega$ est l'inverse de sa vitesse de propagation c . L'amortissement de l'onde et sa célérité seront des fonctions de la pulsation ω . Ces fonctions ne se déterminent facilement que dans le cas où les vitesses caractéristiques c_{f0} et c_{e0} sont voisines l'une de l'autre. On peut montrer que l'on a toujours $c_{f0} > c_e$. La condition s'écrit donc :

$$c_{f0}^2 = c_{e0}^2 (1 + \varepsilon')$$

En posant :

$$K = K_r + iK_i, K_r/\omega = 1/c(\omega), K_i/\omega = \gamma(\omega)$$

on obtient après linéarisation en ε' et séparation des parties réelle et imaginaire :

$$\begin{aligned} 1/c^2 - \gamma^2 &= c_{e0}^{-2} \left[1 - \varepsilon \omega^2 \tau_{v0}^2 / (1 + \omega^2 \tau_{v0}^2) \right] \\ 2\gamma/c &= \left[(c_{f0} - c_{e0}) / c_{e0}^2 \right] \left[\omega \tau_{v0} / (1 + \omega^2 \tau_{v0}^2) \right] \end{aligned}$$

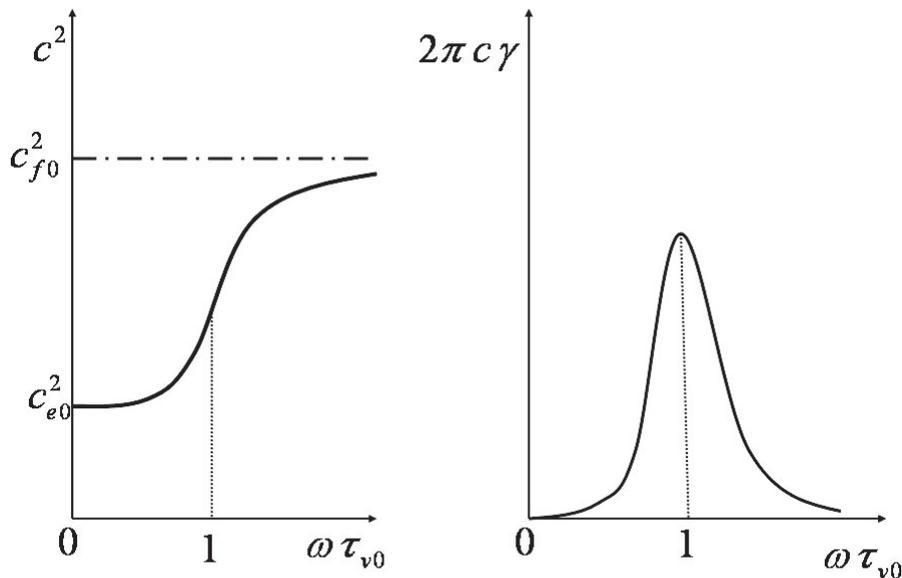
La résolution de ce système, en négligeant les termes en ε^2 nous donne :

$$\begin{aligned} c^2(\omega) &= (c_{e0}^2 + \omega^2 \tau_{v0}^2 c_{f0}^2) / (1 + \omega^2 \tau_{v0}^2) \\ \gamma &= \left[(c_{f0} - c_{e0}) / c_{e0}^2 \right] \left[\omega \tau_{v0} / (1 + \omega^2 \tau_{v0}^2) \right] \end{aligned}$$

L'atténuation de l'onde par unité de longueur d'onde est :

$$2\pi c\gamma = 2\pi \left[\frac{c_{f0} - c_{e0}}{c_{e0}} \right] \left[\frac{\omega\tau_{v0}}{1 + \omega^2\tau_{v0}^2} \right]$$

L'expression de $c(\omega)$ est compatible avec les limites trouvées pour $\omega\tau_{v0}$ petit et $\omega\tau_{v0}$ infini. Les courbes ci-dessous résument ces résultats.

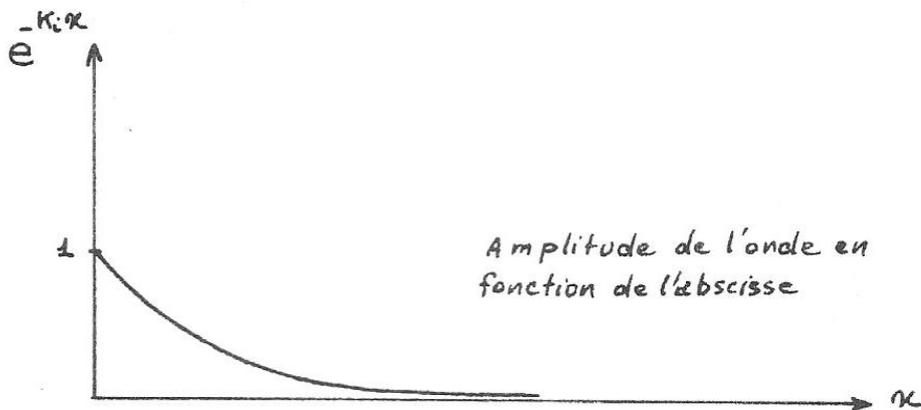
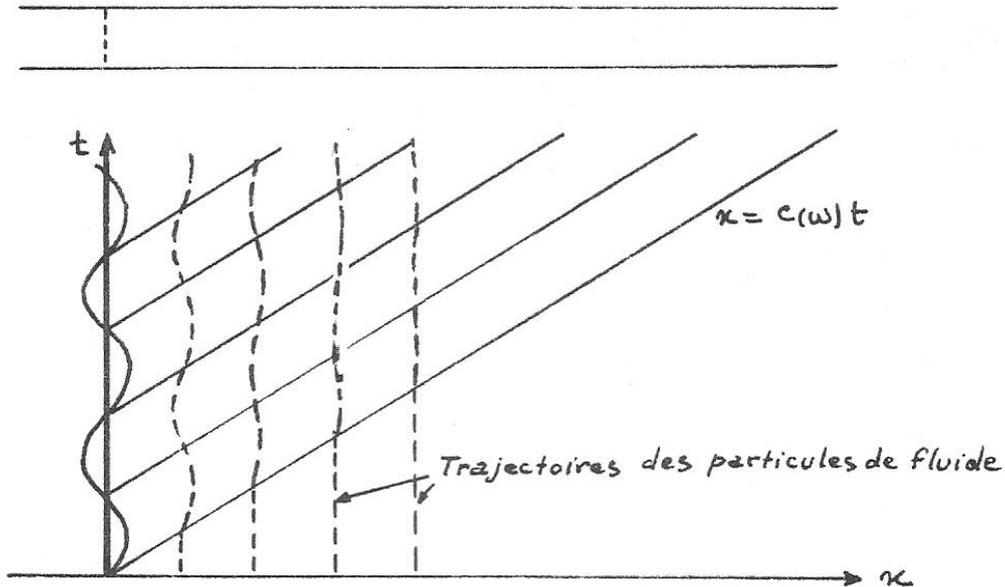


En conclusion, les petits mouvements d'un fluide réactif se propagent à une vitesse qui dépend de la fréquence de l'onde plane monochromatique envisagée, ils s'atténuent dans l'espace, le coefficient d'atténuation par unité de longueur d'onde étant lui aussi fonction de la fréquence suivant les lois indiquées ci-dessus.

Appliquons ce résultat à un piston animé de petits mouvements autour de la position $x=0$, de fréquence $\omega/2\pi$. On obtient le même schéma que pour un fluide non réactif, mais il y a atténuation de l'onde le long des caractéristiques de pente $dt/dx=1/c(\omega)$. L'amplitude de l'onde varie comme $e^{-K_i x}$ et, si $(a_{f0}^2/a_{e0}^2 - 1) \ll 1$, K_i est égal à :

$$K_i = \frac{(c_{f0} - c_{e0})\omega^2\tau_{v0}}{c_{e0}^2(1 + \omega^2\tau_{v0}^2)}$$

Pour une fréquence donnée, l'atténuation dépend de τ_{v0} , elle est maximum pour $\tau_{v0} = 1/\omega$, à une abscisse donnée. Elle est proportionnelle à x , distance à l'origine.



On notera que $K_i = 0$ pour $\omega = 0$ (équilibre) et que $K_i \rightarrow \varepsilon/2c_{e0}\tau_{v0}$ lorsque $\omega \rightarrow \infty$ (figeage). L'onde de basse fréquence est donc peu atténuée, c'est la plus lente (vitesse c_{e0}) alors que l'onde de haute fréquence est la plus atténuée à τ_{v0} fixé. En présence de petits mouvements non monochromatiques du piston, il y a combinaison de ces ondes avec une distribution d'amplitude suivant la fréquence.

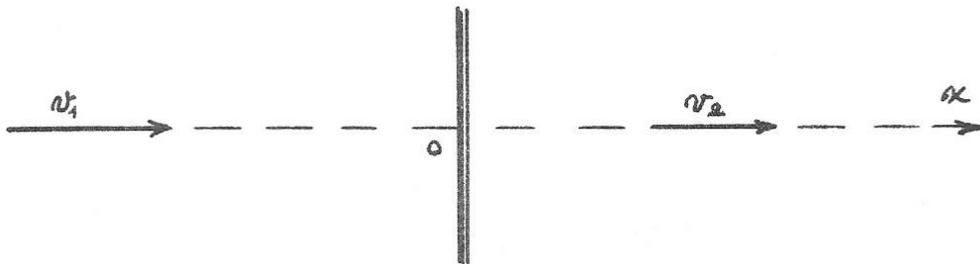
5. Les relations de Rankine-Hugoniot

On observe deux types de propagation de flamme dans un mélange de combustible et de comburant.

Lorsque la propagation est lente (quelques centimètres à la seconde), on a affaire à une déflagration, l'onde de propagation rapide (quelques km/s) est une onde de détonation. Par exemple, dans un tube suffisamment long rempli d'un mélange de combustible et de comburant, si on allume le mélange à une extrémité, une flamme de déflagration se déplace à vitesse constante pendant un certain temps.

Lorsque cette flamme a parcouru une distance de l'ordre de dix fois le diamètre du tube, la flamme accélère et se transforme, après une période transitoire, en une onde de détonation à vitesse constante.

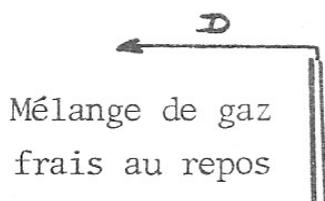
Nous n'étudierons que les ondes planes pour lesquelles le mouvement du fluide peut être considéré comme unidimensionnel stationnaire dans un repère lié à l'onde. Nous éliminons ainsi de notre étude la zone transitoire.



Dans un système d'axes lié à l'onde le phénomène peut être schématisé comme suit :

- en amont de l'onde ($x < 0$), le mélange de gaz frais se déplace à une vitesse constante,
- à la traversée de l'onde ($x = 0$) le fluide subit une discontinuité,
- en aval de l'onde ($x > 0$) le mélange de gaz brûlés se déplace en mouvement uniforme à la vitesse v_2 .

Si l'on prenait par contre un système d'axes par rapport auquel les gaz frais seraient immobiles, l'onde remonterait le mélange frais.



Les équations à la discontinuité sont (chap. 3) :

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 = \dot{m} \quad (\text{masse})$$

$$p_1 + \rho_1 v_1^2 = p_2 + \rho_2 v_2^2 \quad (\text{quantité de mouvement})$$

$$h_1 + v_1^2/2 = h_2 + v_2^2/2 \quad (\text{énergie})$$

A ces équations du mouvement il faut ajouter les équations donnant état du mélange gazeux. Ces équations sont au nombre de deux dans le cas de gaz parfaits en mélange idéal, on a :

$$p_1/\rho_1 = n_1 RT_1, \quad p_2/\rho_2 = n_2 RT_2, \\ h_1 = h_1(T_1, p, Y_{j1}), \quad h_2 = h_2(T_2, p, Y_{j2})$$

Dans l'état (1) les concentrations sont celles des gaz frais, la température est trop faible pour que les réactions chimiques aient lieu. Le mélange est figé. Dans l'état (2) on a affaire à un mélange gazeux en équilibre chimique. L'enthalpie h_2 se rapporte donc à un gaz d'une autre nature que le gaz (1). La différence des enthalpies correspond à l'énergie mise en jeu par la réaction et à l'enthalpie de chauffage du gaz entre T_1 et T_2 . En simplifiant et si la chaleur spécifique n'a pas varié

$$h_2 - h_1 = -\Delta h + c_p (T_2 - T_1)$$

Remarque : A la traversée d'un choc sans combustion on a seulement :

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1)$$

En éliminant v_1 et v_2 entre l'équation de continuité et celle de la quantité de mouvement, on obtient :

$$p_2 - p_1 = \rho_1 v_1^2 - \rho_2 v_2^2 = -\dot{m}^2 (v_2 - v_1), \quad v = 1/\rho$$

ou encore :

$$(1) \quad (p_2 - p_1)/(v_2 - v_1) = -\dot{m}^2$$

En procédant de même avec équation de l'énergie, on a :

$$h_2 - h_1 = -(\dot{m}^2/2)(v_2^2 - v_1^2)$$

et en remplaçant \dot{m}^2 par sa valeur :

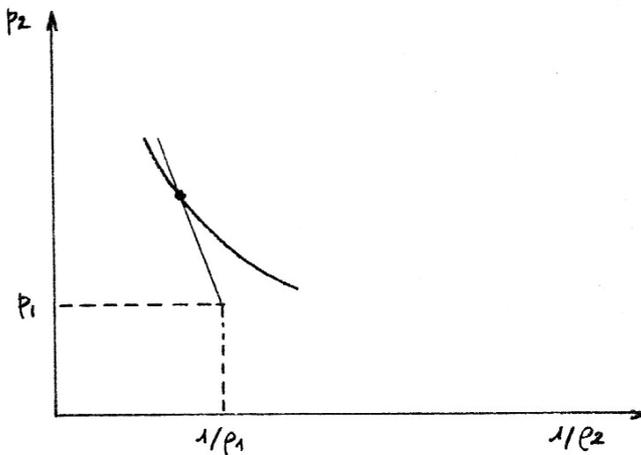
$$(2) \quad h_2 - h_1 = -(1/2)(v_2 + v_1)(p_2 - p_1) \text{ (adiabatique de détonation).}$$

Les relations (1) et (2) sont dites de Rankine-Hugoniot.

Dans un système d'axes $(1/\rho_2, p_2)$, l'équation (1) donne une droite de pente $(-\dot{m}^2)$. p_1 et p_1 sont des données et p_2 et p_2 les inconnues du problème.

Nous avons vu que $(h_2 - h_1)$ pouvait s'exprimer en fonction des quantités thermodynamiques (par exemple T) ; si les variables choisies sont p et ρ , l'équation (2) est représentée par une courbe ne passant pas par le point $(1/\rho_1, p_1)$; en effet, si l'on fait par exemple $T_2=T_1$ on n'obtient pas $h_2 = h_1$, contrairement à ce qui se passe avec une onde de choc.

L'intersection de l'adiabatique définie par (2) et de la droite de pente $(-\dot{m}^2)$ donne la solution



Nous allons résoudre le problème dans le cas simplifié déjà évoqué. Nous supposons de plus que la masse molaire ne change pas, si bien que

$$T_2/T_1 = p_2 v_2 / p_1 v_1$$

Posons maintenant

$$v_2/v_1 = v, p_2/p_1 = p, \tau = \Delta h/c_p T_1$$

On obtient alors

$$\frac{p-1}{v-1} = -\dot{m}^2 \frac{v_1}{p_1},$$

$$p v^{-1} - \tau = \frac{p_1 v_1}{2 c_p T_1} (v+1)(p-1)$$

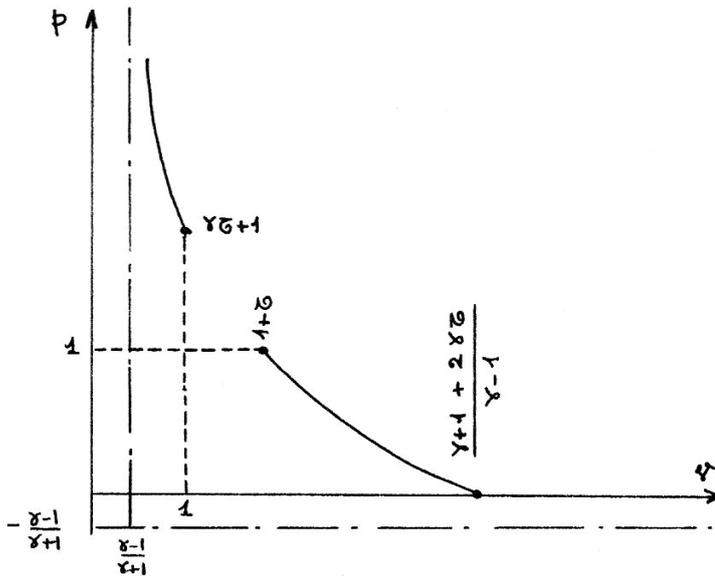
d'après (1) et (2).

Compte tenu de l'expression du nombre de Mach $M_1 = v_1/c_1 = v_1/\sqrt{\gamma p_1 v_1}$ et de la loi d'état des gaz, nous avons :

$$\frac{p-1}{v-1} = -\gamma M_1^2,$$

$$p = \frac{(1-\gamma)v + 1 + \gamma + 2\gamma\tau}{(1+\gamma)v + 1 - \gamma}$$

La seconde équation fournit l'adiabatique ci-dessous :



La zone interdite correspond à $M_1^2 < 0$. La partie $v < 1$ de cette courbe correspond à une augmentation de pression, souvent importante. C'est le domaine des détonations. Lorsque $\tau = 0$, c'est-à-dire en l'absence de combustion, il s'agit simplement d'une onde de choc. On démontre dans ce cas, en appliquant le second principe de la thermodynamique, que l'onde de choc est obligatoirement une onde de compression. Il ne peut donc y avoir d'onde de discontinuité, en fluide simple, avec augmentation de volume massique et diminution de pression.

Ce n'est pas le cas lorsque τ est positif. Le domaine correspondant à $p < 1$ est celui des déflagrations. Généralement, la variation de pression y est si faible qu'on la néglige. C'est pour cela qu'au chapitre 7, nous avons supposé la pression constante dans l'étude des flammes de déflagration.

On met ainsi en évidence deux domaines bien distincts, celui des détonations et celui des déflagrations. Nous allons voir que la condition à la discontinuité

$$\left[\vec{j}_s + \rho s (\vec{v} - \vec{W}) \right]_+ = \dot{W}_{as} \geq 0$$

du chapitre 3, qui donne ici :

$$\rho_2 s_2 v_2 - \rho_1 s_1 v_1 = \hat{w}_s$$

conduit à limiter encore ces domaines.

Définissons d'abord les deux points particuliers où la droite issue du point (1, 1) est tangente à l'adiabatique. Tout d'abord, au voisinage de ces points on peut dériver les équations :

$$\begin{aligned} dp &= -\gamma M_1^2 dv \\ [(1+\gamma)v + 1 - \gamma] dp + p(1+\gamma)dv &= (1-\gamma)dv \end{aligned}$$

En éliminant dp , on a :

$$-\gamma M_1^2 [(1+\gamma)v + 1 - \gamma] + p(1+\gamma) - (1-\gamma) = 0$$

En remplaçant M_1^2 par sa valeur en p et v :

$$p [(1+\gamma)v - \gamma] - v = 0$$

En éliminant p on trouve équation que vérifient les abscisses de ces points dits de Chapman Jouguet :

$$v^2 - 2(1+\tau)v + 1 + 2\gamma\tau/(1+\gamma) = 0$$

Démontrons que ces points de Chapman Jouguet correspondent aux extrema de production d'entropie.

L'entropie s_2 dépend de l'intersection de la droite issue du point (1, 1) avec l'adiabatique, donc de la pente de cette droite qui est, nous l'avons vu, proportionnelle au carré du nombre de Mach amont M_1^2 .

Calculons les extrema de $(s_2 - s_1)$, c'est-à-dire les extrema de la production d'entropie à travers l'onde.

$$\hat{w}_s / \dot{m} = s_2 - s_1 = c_v \text{Log}(p_2 / p_1) - c_p \text{Log}(\rho_2 / \rho_1) = c_v \text{Log} p + c_p \text{Log} v$$

L'extremum correspond à

$$d(s_2 - s_1) / c_v = d \text{Log} p + \gamma d \text{Log} v = 0$$

Remplaçons p par sa valeur

$$\frac{1}{c_v} \frac{d(s_2 - s_1)}{dv} = \frac{1 - \gamma}{(1 - \gamma)v + 1 + \gamma + 2\gamma\tau} - \frac{1 + \gamma}{(1 + \gamma)v + 1 - \gamma} + \frac{\gamma}{v}$$

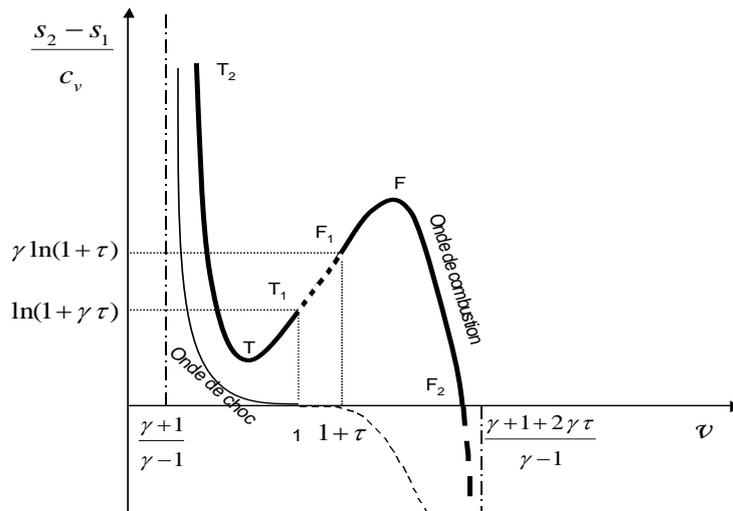
ou encore

$$v^2 - 2(1 + \tau)v + 1 + 2\gamma\tau / (1 + \gamma) = 0$$

On constate que l'extremum correspond aux points de Chapman Jouguet. En particulier, la détonation correspond à la production d'entropie minimale au point de Chapman Jouguet.

On peut dire que l'onde de détonation ainsi obtenue est stable. Cependant la stabilité de l'onde de détonation dépend généralement d'autres facteurs, tels que les caractéristiques des parois et une étude approfondie est nécessaire pour déterminer les zones de stabilité. Nous ne la ferons pas ici.

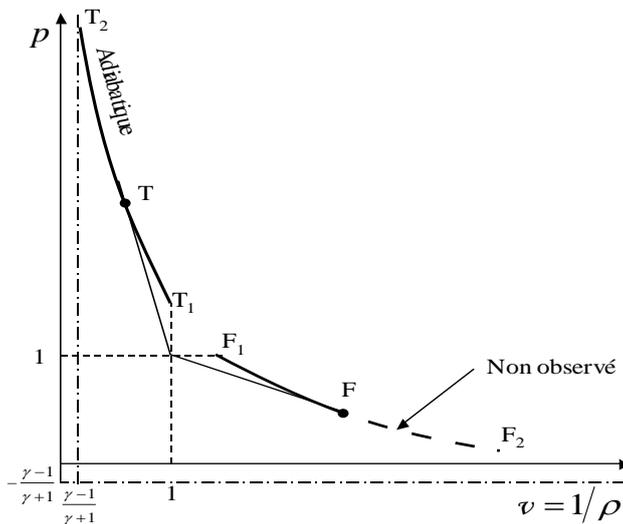
L'étude de $(s_2 - s_1) / c_v$ en fonction de v nous indique que l'allure de la courbe est la suivante :



Lorsque $\tau = 0$ on retrouve le cas de l'onde de choc caractérisé par un point d'inflexion à tangente horizontale en $v = 1$.

La branche $T_1 T_2$ de la courbe de la production d'entropie correspond aux ondes de détonation, la branche $F_1 F_2$ est celle des détonations. Les points de Chapman Jouguet sont en T et F. Seul le point T a une signification particulière et correspond à la détonation de Chapman Jouguet.

Dans le diagramme (v, p) , l'image de cette courbe est la suivante :



La célérité de l'onde de détonation D est égale à la vitesse relative des gaz frais v_1 . On peut en particulier calculer cette célérité au point T, où l'on a :

$$v = 1 + \tau - \sqrt{\tau^2 + 2\tau/(\gamma + 1)}$$

On remplace v par cette valeur dans l'expression de p et on utilise l'équation

$$M_1^2 = (p-1)/\gamma(1-v)$$

pour calculer M_1 , d'où l'on déduit $v_1=D$ puisque

$$v_1 = M_1 c_1$$

c_1 est la célérité du son dans les gaz frais, supposée connue si ceux-ci sont au repos ($u_I=0=v_I-D$).

Le nombre de Mach aval $M_2=v_2/c_2$ par rapport à l'onde est tel que :

$$M_2^2 = \frac{v_2^2}{c_2^2} = \frac{\rho_1^2 v_1^2 / c_1^2}{\rho_2^2 c_2^2 / c_1^2} = \frac{\rho_1^2 M_1^2}{\rho_2^2 p_2 \rho_1 / p_1 \rho_2} = \frac{v}{p} M_1^2$$

On en déduit aisément la vitesse v_2 .

Au point T de Chapman-Jouguet on obtient :

$$M_{2T} = 1$$

Pour le démontrer, il suffit d'exprimer M_1^2 en fonction de v et p comme précédemment et d'utiliser la relation indépendante de \square valable aux points de Chapman-Jouguet :

$$p[(1+\gamma)v - \gamma] - v = 0$$

Le fait que M_2 soit égal à 1 dans ce cas est un élément de stabilité pour l'onde de détonation. En effet, les ondes acoustiques ne peuvent remonter l'écoulement aval pour atteindre l'onde de détonation et tout ralentissement de cette onde sera source d'un phénomène instationnaire.

Le tableau récapitulatif suivant donne quelques éléments de confrontation entre la théorie et l'expérience.

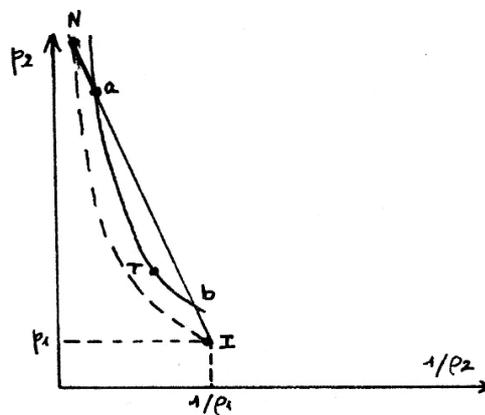
Zone du diagramme	M_2	Type d'onde	Conditions d'observation	Remarques
T_2T	<1	Détonation forte	Particulières	$M_1 > (M_1)_T$
T	$=1$	Détonation de Chapman-Jouguet	Habituelles	L'onde remonte les gaz frais à vitesse supersonique
TT_1	>1	Détonation faible	Particulières	$M_1 > (M_1)_T$
F_1F	<1	Déflagration faible	Habituelles	$M_1 < (M_1)_F < 1$ L'onde remonte les gaz frais à vitesse subsonique
F	$=1$		Non observé	
FF_2	>1		Non observé	

6. Structure de l'onde de détonation plane stationnaire

Lorsque l'onde de détonation est provoquée par un choc engendré par une source extérieure, l'échauffement qui en résulte amorce les réactions chimiques qui se poursuivent derrière l'onde de choc. Le point final se trouve sur l'adiabatique de détonation.

L'onde est donc une couche de largeur finie le long de laquelle l'énergie de réaction est progressivement libérée. Tout au long du processus, les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement sont valables et le débit est unique. On se trouve donc sur la droite de débit constant (Michelson) : $(p-1)/(\nu-1) = -\gamma M_1^2$.

Dans le diagramme de Clapeyron, le chemin est le suivant (Zeldovich) :



Points avant le choc I. Choc IN. Onde de combustion : segment Na. Le point b ne peut être atteint de cette manière et seuls les points de la branche T₂T donnent lieu à ce type de description.

Ce résultat reste valable tant que l'onde de choc reste le processus déclenchant la combustion.

En réalité, la structure de l'onde de détonation stabilisée et stationnaire relève de l'ensemble des processus internes à l'onde qui font intervenir les phénomènes de transfert. Dans un premier temps nous avons considéré l'onde de combustion comme une simple surface de discontinuité ce qui nous a permis de déterminer les paramètres de part et d'autre connaissant M_1 . La vitesse de l'onde a été calculée dans le cas de la détonation de Chapman-Jouguet pour laquelle on connaît $M_{1T} > 1$ et $M_{2T} = 1$.

La structure de l'onde de déflagration a été étudiée au chapitre 7. Etudions ici celle de l'onde de détonation de Chapman-Jouguet en admettant que les lois phénoménologiques linéaires donnant les flux de transfert en fonction des gradients restent valables malgré les gradients très importants qui se présentent.

L'onde de détonation ne pose pas les mêmes problèmes que l'onde de déflagration. D'une part elle est beaucoup plus rapide et met en jeu des gradients de pression importants, de ce fait elle ne permet pas l'utilisation de l'approximation de Shvab-Zeldovich. D'autre part, et cela est vrai pour l'onde la plus stable tout au moins, on connaît sa vitesse par rapport aux gaz frais qui est déterminée par les valeurs de p et v au point de Chapman-Jouguet.

L'étude de la structure de l'onde de détonation sera donc effectuée à partir des équations directes de l'écoulement unidimensionnel stationnaire.

Comme précédemment, considérons le système lié à l'onde, on a :

$$\frac{d\rho v}{dx} = 0 \quad \text{et} \quad \rho v = \dot{m} \quad (\text{masse})$$

L'équation du bilan des espèces s'écrit, dans le cas de la réaction



que nous prendrons pour simplifier :

$$\frac{d}{dx} \left(\rho v Y_j - \rho \mathcal{D} \frac{dY_j}{dx} \right) = \nu_j \mathcal{M}_j k C_j$$

Dans cette relation nous avons admis la loi de Fick.

En prenant Y_B comme inconnue principale, on obtient :

$$\dot{m} \frac{dY_B}{dx} - g \frac{d^2 Y_B}{dx^2} = \rho k (1 - Y_B) \quad (\text{espèces})$$

On ne peut plus négliger le gradient de pression. L'équation de la quantité de mouvement s'obtient en exprimant le tenseur des pressions :

$$\vec{P} = p\vec{1} - 2\mu\vec{D} = p\vec{1} - 2\mu \left[\frac{1}{2} \left(\nabla \otimes \vec{v} + \nabla \tilde{\otimes} \vec{v} \right) - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{v} \vec{1} \right]$$

soit ici :

$$P = p - \frac{4}{3} \mu \frac{dv}{dx}$$

et l'on a :

$$\dot{m} \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} - \frac{4}{3} \frac{d}{dx} \left(\mu \frac{dv}{dx} \right) = 0 \quad (\text{quantité de mouvement}).$$

L'équation de l'énergie est alors la suivante :

$$\frac{d}{dx} \left[\dot{m} \left(\sum_{j=1}^N Y_j h_j - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) - \lambda \frac{dT}{dx} + \rho \sum_{j=1}^N Y_j h_j V_j + \frac{pv}{\rho} - \frac{4}{3} \mu v \frac{dv}{dx} \right] = 0$$

Energie interne
Energie cinétique
Flux conductif
Flux de chaleur dû à la diffusion
Travail de la pression normale
Energie dissipée par la viscosité

On suppose alors que les nombres de Schmidt et de Prandtl sont égaux à 3/4. Il en résulte que l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{d}{dx} \left(\sum_{j=1}^N \rho_j v_j h_j \right) + \dot{m} \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) - g \frac{d^2}{dx^2} \left(c_p T + \frac{v^2}{2} \right) = 0$$

avec :

$$g = \rho D = \frac{\lambda}{c_p} = \frac{4}{3} \mu$$

donc :

$$\frac{d}{dx} \left(\sum_{j=1}^N \rho_j v_j \int_{T_0}^T c_{p,j} dT \right) + \sum_{j=1}^N (q_f^0)_j \dot{W}_j + \dot{m} \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) - g \frac{d^2}{dx^2} \left(c_p T + \frac{v^2}{2} \right) = 0$$

On a :

$$\frac{d}{dx} \left(\sum_{j=1}^N \rho_j v_j \int_{T_0}^T c_{p,j} dT \right) \cong \dot{m} \frac{d}{dx} (c_p T)$$

$$\sum_{j=1}^N (q_f^0)_j \dot{W}_j = [(q_f^0)_B - (q_f^0)_A] \rho k (1 - Y_B) = -\Delta h \rho k (1 - Y_B)$$

Finalement :

$$\dot{m} \frac{d}{dx} \left(c_p T + \frac{v^2}{2} \right) - g \frac{d^2}{dx^2} \left(c_p T + \frac{v^2}{2} \right) = \Delta h \rho k (1 - Y_B)$$

En posant :

$$\theta = \frac{c_p T + \frac{v^2}{2}}{c_p T_1}$$

$$\tau = \frac{\Delta h}{c_p T}$$

on trouve une équation analogue à celle de la diffusion :

$$\dot{m} \frac{d\theta}{dx} - g \frac{d^2\theta}{dx^2} = \tau \rho k (1 - Y_B) \quad (\text{énergie})$$

avec les conditions aux limites :

$$x = -\infty \quad Y_B = Y_{B1} = 0$$

$$x = +\infty \quad Y_B = Y_{B2} = 1$$

La similitude entre Y_B et θ/τ nous conduit à la relation linéaire :

$$Y_B = \frac{\theta - \theta_1}{\theta_2 - \theta_1}$$

Nous poserons maintenant :

$$d\xi = \frac{\dot{m}}{g} dx \quad \text{abscisse réduite}$$

$$G = \frac{d\theta}{d\xi} \quad \text{gradient de température totale}$$

$$U = \frac{v}{g} \quad \text{vitesse réduite.}$$

On est conduit à :

$$\frac{d\theta}{d\xi} - \frac{d^2\theta}{d\xi^2} = \frac{g\tau}{\dot{m}^2} \rho k (1 - Y_B)$$

On peut remplacer $d\theta/d\xi$ par G , exprimer $\rho = \frac{\dot{m}}{gU}$, $k = Be^{\frac{T_a}{T}}$ en fonction de θ et u ,

Y_B en fonction de θ . On obtient alors une équation différentielle en G , θ et U :

$$\boxed{\frac{dG}{d\theta} = 1 - \frac{g\tau}{\dot{m}^2 G} f(\theta, U)} \quad (\text{énergie})$$

avec:

$$f(\theta, U) = \frac{B\dot{m}}{gU} e^{-\frac{T_a}{T_1} \left(\theta - \frac{\gamma-1}{2} U^2 \right)^{-1}} \frac{\theta_2 - \theta}{\theta_2 - \theta_1}$$

L'équation de la quantité de mouvement admet une intégrale première et devient :

$$\dot{m}v + p - \frac{4}{3} \mu \frac{dv}{dx} = \dot{m}v_1 + p_1$$

en supposant les gaz frais immobiles à l'infini amont.

Celle équation devient :

$$\frac{dU}{d\xi} = \frac{p_1}{\dot{m}g} \left(\frac{p}{p_1} - 1 \right) + U - U_1$$

or :

$$\frac{p}{p_1} = \frac{\rho}{\rho_1} \frac{T}{T_1} = \frac{U}{U_1} \left(\theta - \frac{\gamma-1}{2} U^2 \right)$$

On obtient donc :

$$\frac{dU}{d\xi} = \frac{1}{U} \left(\frac{\theta}{\gamma} + \frac{\gamma+1}{2\gamma} U^2 \right) - \frac{1}{U_1} \left(\frac{\theta_1}{\gamma} + \frac{\gamma+1}{2\gamma} U_1^2 \right)$$

et, en éliminant ξ , car $dU/d\xi = G dU/d\theta$:

$$\boxed{\frac{dU}{d\theta} = \frac{\theta - g(U)}{\gamma U G}} \quad (\text{impulsion})$$

avec :

$$g(U) = \frac{U}{U_1} \left(\theta_1 + \frac{\gamma+1}{2} U_1^2 \right) - \frac{\gamma+1}{2} U^2$$

Nous avons donc à résoudre le système des deux équations différentielles où la variable est la température totale caractérisée par θ et où les fonctions sont la vitesse réduite U de l'écoulement et le gradient de température totale G .

La courbe de Rayleigh permet de visualiser la structure de l'onde de détonation. Elle correspond à l'absence de gradient de vitesse, ce qui donne :

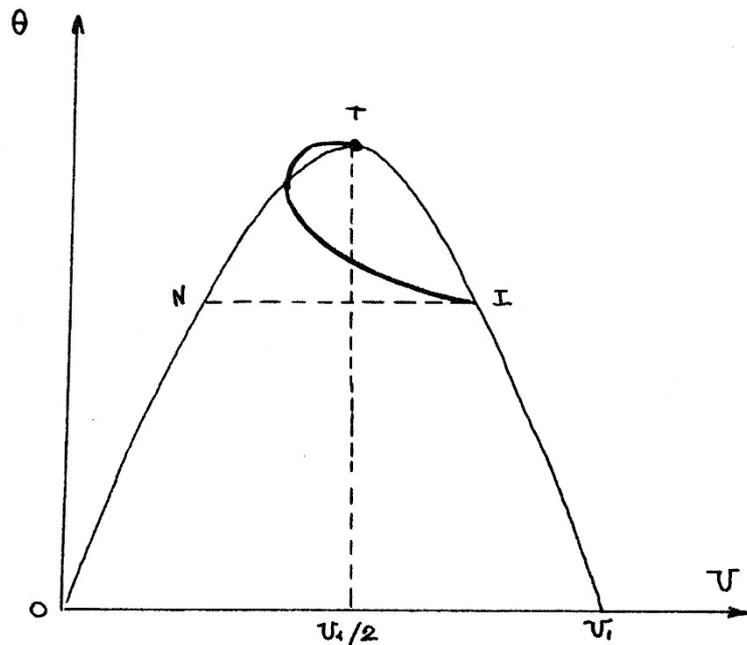
$$\frac{d\theta}{dU} = 0$$

où :

$$\theta = g(U)$$

Les points initial et final (infini amont et aval) sont situés sur la courbe de Rayleigh.

Le sommet de la courbe de Rayleigh correspond au point de Chapman-Jouguet, il fournit les conditions finales.



En effet, au sommet de la parabole, on a :

$$\frac{dg(U)}{dU} = \frac{1}{U_1} \left(\theta_1 + \frac{\gamma+1}{2} U_1^2 \right) - (\gamma+1)U = 0$$

soit :

$$U = \frac{\theta_1}{(\gamma+1)U_1} + \frac{U_1}{2}$$

D'autre part à l'infini aval on a :

$$U_2 = \frac{v_2}{c_1} = \frac{v_2}{c_2} \frac{c_2}{c_1} = M_2 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = M_2 \sqrt{\theta_2 - \frac{\gamma-1}{2} U_2^2}$$

soit :

$$\frac{\gamma+1}{2} v_2^2 = M_2^2 \theta_2 = M_2^2 g(U_2)$$

On obtient donc, avec $M_2 = 1$:

$$U_2 = \frac{\theta_1}{(\gamma+1)U_1} + \frac{U_1}{2}$$

Ce calcul montre que le sommet de la parabole correspond bien au point de Chapman-Jouguet.

Remarque : Dans le plan de Clapeyron, la courbe de Rayleigh correspond à l'équation :

$$\frac{p_2}{p_1} - 1 = U_1^2 \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right)$$

ou :

$$\frac{p-1}{v-1} = -\gamma M_1^2$$

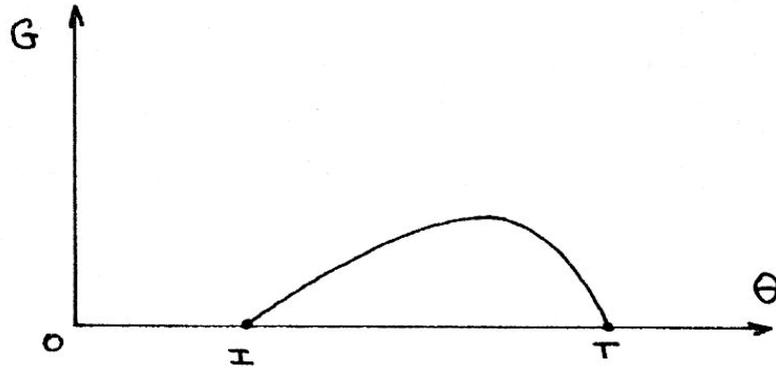
C'est la droite passant par le point initial ($p = v = 1$). (Pour faire le calcul il suffit de remplacer, dans l'équation :

$$\theta = g(U)$$

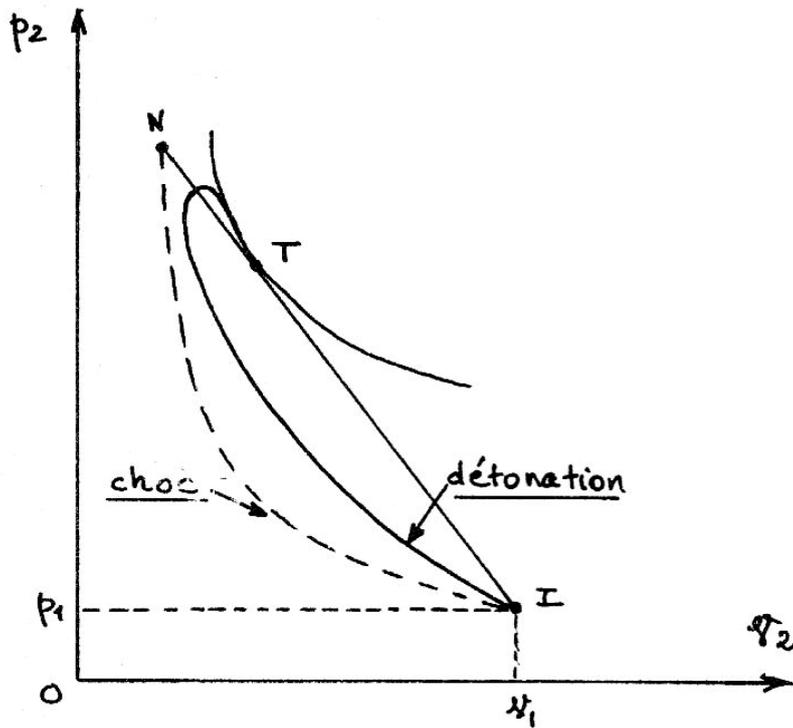
U par $M_1 v$ et θ par $v p + \frac{\gamma-1}{2} M_1^2 v^2$.

On décrit de I à T l'onde de détonation en suivant une courbe qui coupe la courbe de Rayleigh en un point à tangente verticale, puisque le long de cette courbe les gradients $dU/d\theta$ sont nuls. Dans un cas extrême, le chemin suivi serait INT, la partie horizontale correspondrait à $\theta = \text{Cte}$, c'est-à-dire à un choc sans réaction chimique, la partie NT, à la réaction proprement.

On peut résoudre le système différentiel et déterminer les évolutions de G en fonction de θ , comme celles de U en fonction de θ . On obtient :



Dans le diagramme de Clapeyron on a :



7. Ondes sphériques

7.1. Petits mouvements

Admettons comme en 9.3.2 que la configuration de référence soit l'équilibre chimique dans un mélange mono réactif. Le mouvement est régi par l'équation en φ_1 qui, dans le cas de la symétrie sphérique devient :

$$\tau_{v0} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial t^2} - \frac{c_{f0}^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial t^2} - \frac{c_{e0}^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \right) = 0$$

En posant simplement :

$$\varphi_1 = r^{-1} \psi_1$$

on est ramené à l'équation d'une onde plane suivant le potentiel ψ_1 :

$$\tau_{v0} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial t^2} - c_{f0}^2 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial r^2} \right) + \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial t^2} - c_{e0}^2 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial r^2} = 0$$

Les solutions monochromatiques sont de la forme :

$$\varphi_1 = \frac{1}{r} \hat{\varphi} e^{-\omega\gamma(\omega)r} e^{i\omega\left(\frac{r}{c(\omega)} - t\right)}$$

Lorsque c_e et c_f sont voisins l'un de l'autre, on a :

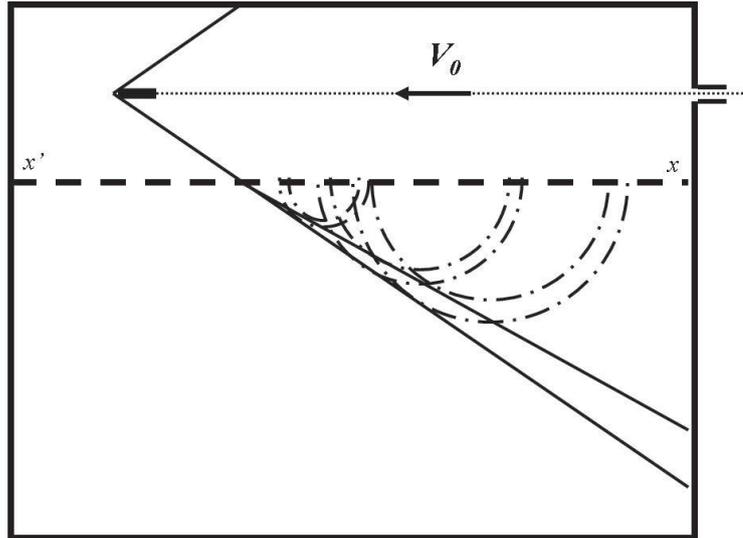
$$\omega\gamma(\omega) = (c_{e0} - c_{f0}) \frac{\omega^2 \tau_{v0}}{1 + \omega^2 \tau_{v0}^2}$$

$$c^2(\omega) = \frac{c_{e0}^2 + \omega^2 \tau_{v0}^2 c_{f0}^2}{1 + \omega^2 \tau_{v0}^2}$$

En plus de l'amortissement chimique caractérisé par $\omega\gamma(\omega)$ il se produit un amortissement géométrique en $1/r$. La perturbation de masse volumique ρ_1 aura la même forme que φ_1 :

$$\rho_1 = \frac{1}{r} \hat{\rho} e^{-\omega\gamma(\omega)r} e^{i\omega\left(\frac{r}{c(\omega)} - t\right)}$$

Appliquons ce résultat à la situation expérimentale suivante (voir schéma). L'onde de choc, générée par une balle se déplaçant à vitesse supersonique V_0 dans le récipient supérieur, rencontre une série de petits trous équidistants distribués suivant une droite x ' x dans la paroi séparant les deux compartiments. Le passage de l'onde de choc au-dessus de chaque petit trou engendre une onde à symétrie sphérique dans le récipient inférieur où règne initialement l'équilibre chimique.



L'onde sphérique présente une limite rapide de vitesse c_{f0} , qui est amortie suivant $(1/r) e^{-K_i r}$

$$K_i = \lim_{\omega \rightarrow \infty} (\gamma \omega) = \frac{c_{f0} - c_{e0}}{\tau_{v0}}$$

et une limite lente, de vitesse $c_{e0} < c_{f0}$ amortie en $1/r$.

L'enveloppe des limites rapides est un demi-cône de demi-angle au sommet α_f , tel que $\sin \alpha_f = c_{f0}/V_0$. L'enveloppe des limites lentes est un demi-cône de même sommet et de même axe, mais de demi-angle α_e tel que $\sin \alpha_e = c_{e0}/V_0$.

L'ombroscopie met en évidence l'amortissement géométrique et chimique de ces ondes et permet de déduire des mesures le temps chimique τ_{v0} . Il suffit pour cela d'observer l'amortissement le long du cône extérieur et de le comparer à celui qui se produit dans un milieu non réactif.

7.2. Onde de souffle

Considérons une explosion ponctuelle d'énergie E_0 dans une atmosphère au repos caractérisée par ρ_1 et p_1 . L'onde est supposée très forte de sorte que le rapport de pression p_2/p_1 entre l'aval et l'amont soit infini. Pour une onde de choc, cela correspond à $M_1 \rightarrow \infty$. On suppose un gaz idéal (à γ constant).

De part et d'autre de l'onde de choc sphérique ainsi obtenue les relations classiques de bilan de discontinuité sont valables. De la relation d'Hugoniot

$$\frac{v_1^2}{2} + \frac{c_1^2}{\gamma - 1} = \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} c_*^2$$

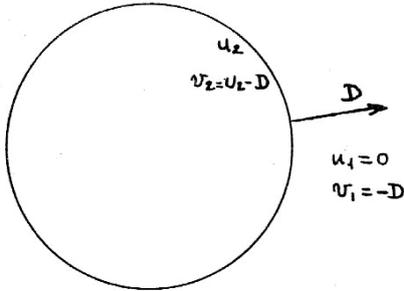
et de celle de Prandtl

$$v_1 v_2 = c_*^2$$

on tire, en tenant compte de la conservation du débit :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{2}{\gamma+1} M_1^{-2} + \frac{\gamma-1}{\gamma+1}$$

C'est-à-dire pour une onde forte : $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\gamma-1}{\gamma+1} = \frac{v_2}{v_1}$



La vitesse absolue du côté aval de l'onde de choc sphérique est donc : $u_2 = \frac{2}{\gamma+1} D$. On a d'autre part (relation d'Hugoniot)

$$\frac{v_2^2}{2} + \frac{c_2^2}{\gamma-1} = \frac{v_1^2}{2} + \frac{c_1^2}{\gamma-1}$$

ce qui donne, après division par c_1^2 :

$$\frac{c_2^2}{c_1^2} = \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{2(\gamma-1)}{(\gamma+1)^2} \frac{1}{M_1^2} (M_1^2 - 1)(\gamma M_1^2 + 1)$$

et, pour les très grands nombres de Mach :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{2(\gamma-1)}{(\gamma+1)^2} M_1^2$$

Enfin : $\frac{p_2}{p_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{T_2}{T_1}$ ce qui donne pour M_1 grand : $\frac{p_2}{p_1} \cong \frac{2\gamma}{\gamma+1} M_1^2$,

ou encore :

$$p_2 = \frac{2}{\gamma+1} \rho_1 v_1^2 = \frac{2}{\gamma+1} \rho_1 D^2$$

Recherchons des solutions auto semblables, les seuls paramètres de base du problème étant E_0 , ρ_1 , r et t (puisque p_1 , très inférieur à p_2 peut être considéré comme nul).

Le seul groupement Π est : $\Pi_\rho = \frac{\rho_1}{E} r^5 t^{-2}$

et le problème dépend donc de la seule variable sans dimension :

$$\xi = r \left(\frac{\rho_1}{E_0 t^2} \right)^{1/5}$$

L'onde de front correspond à ξ_0 et sa distance au centre sera, avec ξ_0 constant :

$$R(t) = \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_1} \right)^{1/5} t^{2/5}$$

La vitesse de l'onde, D sera égale à :

$$D = \frac{dR(t)}{dt} = \frac{2}{5} \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_1 t^3} \right)^{1/5} = \frac{2}{5} \frac{R}{t}$$

ou encore :

$$D = \frac{2}{5} \xi_0^{5/2} \left(\frac{E_0}{\rho_1} \right)^{1/2} R^{-3/2}$$

L'intégration de l'équation :

$$\frac{dR}{dt} = D(r)$$

nous donne l'expression du rayon de l'onde de souffle en fonction du temps :

$$R(t) = \left(\frac{E_0}{\rho_1} \right)^{1/5} \frac{1}{\xi_0} t^{2/5}$$

Immédiatement en aval de l'onde (intérieur de la sphère de rayon $R(t)$), on a donc :

$$u_2(t) = \frac{4}{5(\gamma+1)} \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_1} \right)^{1/5} t^{-3/5}$$

$$p_2(t) = \frac{2}{(\gamma+1)} \rho_1 \frac{4}{25} \xi_0^2 \left(\frac{E_0}{\rho_1} \right)^{2/5} t^{-6/5}$$

$$\rho_2 = \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \rho_1$$

Ces relations fournissent les variations de u_2 , p_2 et ρ_2 (constant) en fonction du temps, juste en aval de l'onde. A l'intérieur de la sphère, nous poserons :

$$p = p_2(t) \bar{p}(\xi)$$

$$u = u_2(t) \bar{u}(\xi)$$

$$\rho = \rho_2 \rho(\xi)$$

Ces quantités p , u et ρ vérifient les équations classiques de bilan d'un fluide parfait en mouvement adiabatique à symétrie sphérique.

Ainsi :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho u r) = 0$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + u \frac{\partial s}{\partial r} = 0$$

avec :

$$s = c_v \text{Log } p - c_p \text{Log } \rho$$

Les considérations qui vont suivre vont faciliter la résolution du système. On doit tenir compte tout d'abord de la conservation de l'énergie dans la sphère de rayon $R(t)$, ce qui donne la relation intégrale :

$$(3) \quad E_0 = \int_0^{R(t)} 4\pi r^2 \rho \left(e + \frac{u^2}{2} \right) dr$$

D'autre part, la similitude impose que les rapports u/u_2 , ρ/ρ_2 et p/p_2 soient des fonctions de ξ égales à l'unité pour $\xi = \xi_0$. Il en est de même de $\frac{e+u^2/2}{e_2+u_2^2/2}$. Il y a

donc proportionnalité entre les grandeurs locales et les grandeurs au niveau de l'onde de front. Ainsi, la conservation de l'énergie totale à l'intérieur de la sphère caractérisée par ξ_0 (onde de front) a pour conséquence, du fait de la similitude, la conservation de l'énergie totale à l'intérieur de la sphère de paramètre $\xi = \text{Cte}$.

Cela signifie qu'il n'y a aucun flux d'énergie à travers la sphère dont on suit le mouvement à $\xi = \text{Cte}$. On peut effectuer un bilan énergétique dans le domaine compris entre une sphère fixe de rayon r et la sphère mobile de rayon $r(t)$ à

$\xi = \text{Cte}$. Entre les instants t où $r(t) = r$ et $t+dt$ où $r(t+dt) = r + \frac{dr}{dt} dt$ on aura :

$$4\pi r^2 \rho u dt \left(h + \frac{u^2}{2} \right) = 4\pi r^2 \rho \left(e + \frac{u^2}{2} \right) \frac{dr}{dt} dt$$

En tenant compte que :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2r}{5t}$$

On obtient finalement la relation caractérisant l'adiabatique :

$$(4) \quad \frac{\bar{p}}{\bar{\rho}} = \bar{u}^2 \frac{\gamma + 1 - 2\bar{u}}{2\gamma\bar{u} - \gamma - 1}$$

Exprimons maintenant la conservation de l'entropie des particules de fluide dont on suit le mouvement. L'entropie massique est égale, à une constante près, à $\text{Log}(p/\rho^\gamma)$. Sa constance est donc équivalente à celle de p/ρ^γ . Cette quantité est égale à p_2/ρ_2^γ au niveau du choc lorsque celui-ci se trouve dans la position définie par r .

$$(5) \quad \frac{p}{\rho^\gamma} = \left(\frac{p_2}{\rho_2^\gamma} \right)_{(r)}$$

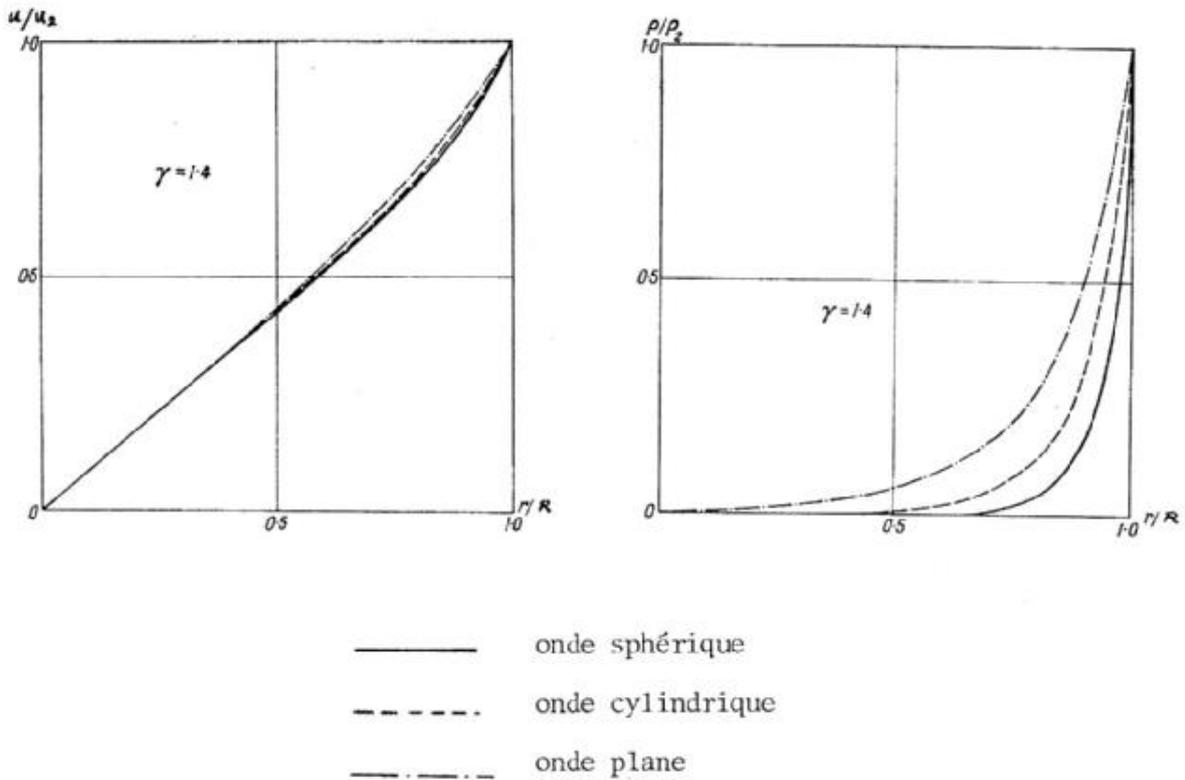
Or nous avons exprimé p_2 et ρ_2 en fonction de t et non de r . Mais nous avons établi, grâce à l'analyse dimensionnelle, la relation donnant le rayon de l'onde de souffle en fonction du temps. Il s'ensuit que :

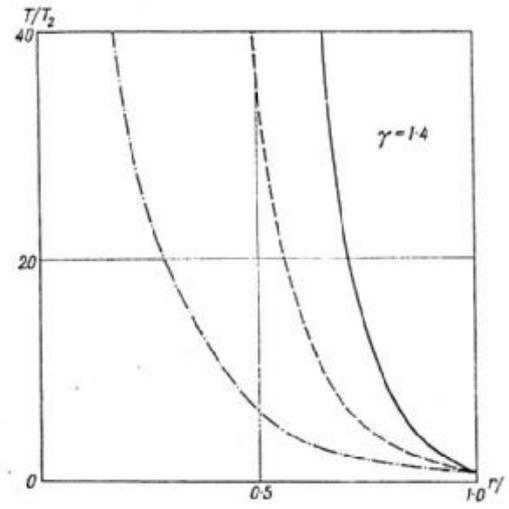
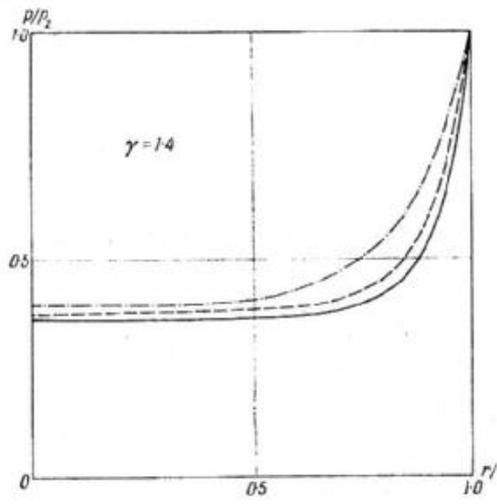
$$(6) \quad \frac{p}{\rho^\gamma} = \frac{8(\gamma-1)^\gamma E_0}{25(\gamma+1)^{\gamma+1} \rho_1^\gamma} \frac{d(\bar{\rho} \bar{u} \xi)}{d\xi}$$

On résout alors le système d'équations (4) à (6) en tenant compte de la condition (3). L'analyse et la résolution complète sont faites par Sedov, qui étudie également le cas des ondes de choc cylindriques.

Il faut prendre en compte aussi la continuité des grandeurs en $r=0$.

Les figures suivantes résument les résultats obtenus par Sedov pour $\gamma=1,4$.





BIBLIOGRAPHIE

- R. ARIS, Introduction to the analysis of chemical reactors. Prentice Hall, 1965
- J.C. ANDRE, M. BARRERE, Turbulence fluide. Ecole Polytechnique.
- R. BALIAN, Physique statistique. Ecole Polytechnique.
- M. BARRERE, R. PRUD'HOMME, Equations fondamentales de l'Aérothermochimie, Masson 1973.
- M. BARRERE, R. PRUD'HOMME, Aérothermochimie des écoulements homogènes, Gauthier Villars, 1970.
- J. BOUTTES, Mécanique des Fluides. Ecole Polytechnique, 1983.
- G. BRUHAT, Thermodynamique. Masson, 1962.
- E.A. BRUN, A. MARTINOT-LAGARDE, J. MATHIEU, Mécanique des Fluides, Dunod, 1968.
- H.B. CALLEN, Thermodynamics, J. Wiley and Sons, 1966.
- P. GERMAIN, Mécanique des milieux continus, Masson, 1962.
- P. GERMAIN, Mécanique des milieux continus, tome 1, Masson, 1975.
- S.R. de GROOT, P. MAZUR, Non equilibrium thermodynamics. North-Holland Publ. Comp. 1969.
- E.A. GUGGENHEIM, Thermodynamique, Dunod, 1965.
- J.O. HIRSCHFELDER, Ch. F. CURTISS, R.B. BIRD, Molecular theory of gases and liquids. J. Wiley and Sons, 1954.
- A.L. JAUMOTTE, Chocs et ondes de choc, Masson, 1971.
- V.G. LEVICH, Physico-chemical hydrodynamics, Prentice-Hall, 1962.
- I. PRIGOGINE, Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. Dunod, 1968.
- E. RUCKENSTEIN, Handbook for heat and mass transfer, Gulf Publishing, 1984.
- H. SCHLICHTING, Boundary layer theory, Pergamon Press, 1955.
- L.I. SEDOV, Similarity and dimensional methods in mechanics, Infosearch Ltd, 1959.
- J. VILLERMAUX, Génie de la réaction chimique. Technique et Documentation, Lavoisier, 1982.
- F.A. WILLIAMS, Combustion theory, Addison Wesley Publ. Comp. 1965.
- J.B. ZELDOVICH, A.S. KOMPANEETS, Theory of detonation, Academic Press, 1960.