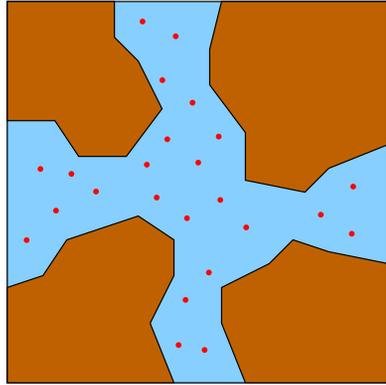


A3

Diffusion

- Mélange fluide à deux constituants
- Conservation de la masse
- Flux de diffusion
- Première loi de Fick
- Approche thermodynamique
- Couplages
- Problème d'évolution

Mélange fluide à deux constituants



soluté (indice 1)
solvant (indice 2)

ρ_i = masse volumique

\underline{u}_i = vitesse

$m_i = \rho_i \phi$

$\underline{w}_i = m_i \underline{u}_i$

Pour le mélange :

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \quad m = m_1 + m_2 \quad \text{et} \quad \underline{w} = \underline{w}_1 + \underline{w}_2$$

On définit la concentration massique

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (c_1 + c_2 = 1)$$

On notera alors

$$c_1 = c \quad \text{et} \quad c_2 = 1 - c$$

Conservation de la masse

Pour le mélange on a toujours :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\text{div}\underline{w}$$

Pour les constituants :

- sans réaction chimique

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = -\text{div}\underline{w}_i$$

- avec réaction chimique $A_1 \xrightleftharpoons{\xi} A_2$

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = -\text{div}\underline{w}_1 + \xi$$

$$\frac{\partial m_2}{\partial t} = -\text{div}\underline{w}_2 - \xi$$

Flux de diffusion

Deux situations peuvent se produire.

Soit le fluide se déplace d'un bloc en gardant la même composition, c'est un mouvement *advectif* ;

soit la composition, résultant du transfert moléculaire des constituants du mélange, varie. L'égalisation de la concentration résultant de cette variation directe de la composition s'appelle la *diffusion*.

Pour traduire ces deux modes de déplacement, on écrit

$$\underline{w}_i = c_i \underline{w} + \underline{j}_i$$

avec

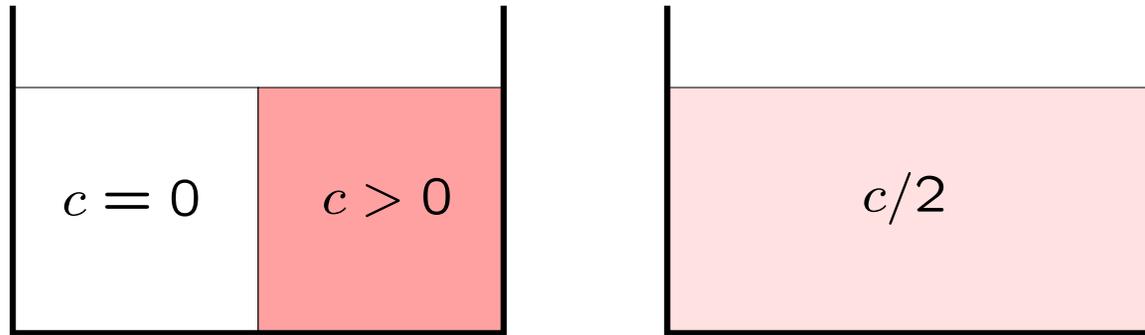
$$\underline{j}_i = m_i (\underline{u}_i - \underline{u}) \quad (\underline{j}_1 + \underline{j}_2 = 0)$$

\underline{j}_i est le flux de diffusion du constituant i . On notera

$$\underline{j} = \underline{j}_1 = -\underline{j}_2$$

Première loi de Fick (1855)

approche empirique



Dans un fluide :

$$\underline{j} = -\rho D \underline{\nabla} c$$

Dans un poreux :

$$\underline{j} = -\rho D^{\text{eff}} \underline{\nabla} c$$

Thermodynamique des mélanges

Équation de Gibbs-Duhem

Nous avons vu que :

$$d(m\psi) = - \underbrace{pd\phi}_{=0} + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2$$

soit ($g = \psi + p/\rho$) :

$$d(mg) = \phi dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2$$

Comme l'énergie de Gibbs est une quantité extensive (à composition constante), on a :

$$g = c_1\mu_1 + c_2\mu_2$$

On en déduit l'équation de Gibbs-Duhem

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 = \frac{dp}{\rho}$$

Équation d'état

On déduit des équations précédentes :

$$dg = \frac{dp}{\rho} + \underbrace{(\mu_1 - \mu_2)}_{=\mu} dc$$

d'où pour un mélange $g(p, c)$:

$$\frac{1}{\rho} = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_c \quad \mu = \left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_p$$

avec en particulier

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_c = \left(\frac{\partial (1/\rho)}{\partial c} \right)_p$$

On peut montrer aussi que :

$$\frac{1}{\rho} = c_1 \frac{V_1}{M_1} + c_2 \frac{V_2}{M_2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial (1/\rho)}{\partial c} \right)_p = \frac{V_1}{M_1} - \frac{V_2}{M_2}$$

où V_i sont les volumes molaires partiels et M_i les masses molaires.

Approche thermodynamique des lois de transport

La dissipation s'écrit, en l'absence de force de masse, :

$$-\underline{w}_1 \cdot \underline{\nabla \mu}_1 - \underline{w}_2 \cdot \underline{\nabla \mu}_2 \geq 0$$

c'est-à-dire

$$-\underline{w} \cdot (c_1 \underline{\nabla \mu}_1 + c_2 \underline{\nabla \mu}_2) - \underline{j} \cdot (\underline{\nabla \mu}_1 - \underline{\nabla \mu}_2) \geq 0$$

que l'on peut écrire

$$-\frac{\underline{w}}{\rho} \cdot \underline{\nabla p} - \underline{j} \cdot \underline{\nabla \mu} \geq 0$$

On peut donc formuler les lois :

$$\begin{aligned} \frac{\underline{w}}{\rho} &= -L_{11} \underline{\nabla p} - L_{12} \underline{\nabla \mu} \\ \underline{j} &= -L_{21} \underline{\nabla p} - L_{22} \underline{\nabla \mu} \end{aligned}$$

avec $L_{12} = L_{21}$ (principe de symétrie d'Onsager) et L_{ij} définie positive.

Approche thermodynamique (suite ...)

or $d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_c dp + \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_p dc$, d'où en posant :

$$k = L_{11} + L_{12} \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_c \quad \rho D = L_{22} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_p \quad \rho\beta = \frac{L_{21}}{L_{22}}$$

$$\alpha = \frac{D}{k} \left(\frac{\beta}{\rho} + \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial c} \right)_p \right) / \left(\frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_p$$

$$\begin{aligned} \underline{w} &= -\rho k \underline{\nabla p} - \rho D \beta \underline{\nabla c} \\ \underline{j} &= -\rho k \alpha \underline{\nabla p} - \rho D \underline{\nabla c} \end{aligned}$$

β et α sont des nombres sans dimension *a priori* de signe quelconque.

Coefficients de diffusion

Le coefficient D porte le nom de coefficient de diffusion. Il est homogène à des m^2/s .

$D\beta$ est un coefficient de conductivité osmotique tandis que $k\alpha$ est un coefficient de diffusion barométrique.

Comme il ne peut y avoir de flux de diffusion dans un fluide pur, α doit être nul aux deux limites $c = 0$ et $c = 1$ tandis que $\beta \rightarrow -\rho \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial c} \right)_p$, i.e. $1 - \rho \frac{V_1}{M_1}$ et $-1 + \rho \frac{V_2}{M_2}$ respectivement.

Tortuosité

Dans un milieu poreux le coefficient de diffusion est un coefficient de diffusion effectif prenant la forme :

$$D = \phi\tau D_0$$

où D_0 est le coefficient de diffusion en phase pure et τ le coefficient de tortuosité.

Stokes-Einstein : $D_0 = kT/(6\pi\mu a)$ (a = rayon de la particule)

ions	D_0 ($10^{-9}m^2/s$)	molécules	D_0 ($10^{-9}m^2/s$)
H^+	9.31	H_2O	2.26
OH^-	5.28	sucrose	0.46
Na^+	1.33	collagène	0.007
Cl^-	2.03		

Équation de diffusion

On envisage le cas où il n'y a pas de gradient de pression et où la concentration varie peu si bien que l'on peut considérer les coefficients comme constants. On a donc

$$\underline{j} = -\rho D \underline{\nabla} c$$

à reporter dans l'équation de conservation de la masse

$$\frac{\partial(m c)}{\partial t} = -\text{div}(c \underline{w} + \underline{j})$$

soit

$$m \frac{\partial c}{\partial t} = -\underline{w} \cdot \underline{\nabla} c - \text{div} \underline{j}$$

Comme \underline{w} est proportionnel au gradient, le terme $\underline{w} \cdot \underline{\nabla} c$ est du deuxième ordre et peut donc être négligé. On trouve donc

$$\phi \frac{\partial c}{\partial t} = -D \Delta c$$

où $\Delta c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ est le Laplacien de c .

Conditions limites et initiales

Conditions initiales :

$$c(\underline{x}, 0) = c_0$$

Conditions aux limites :

- soit $c = c^d$ sur S_c
- soit $\underline{j} \cdot \underline{n} = j^d$ sur S_j

$$S_c \cup S_j = \partial\Omega \text{ et } S_c \cap S_j = \emptyset$$