



HAL
open science

Transfert de masse aux micro-échelles en mécanique discrète

Jean-Paul Caltagirone

► **To cite this version:**

Jean-Paul Caltagirone. Transfert de masse aux micro-échelles en mécanique discrète. 2018. hal-01771114

HAL Id: hal-01771114

<https://hal.science/hal-01771114>

Preprint submitted on 19 Apr 2018

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.

Transfert de masse aux micro-échelles en mécanique discrète

Jean-Paul Caltagirone

Université de Bordeaux
Institut de Mécanique et d'Ingénierie
Département TREFLE, UMR CNRS n° 5295
16 Avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex
calta@ipb.fr

Résumé :

Le transfert de masse par diffusion non-Fickienne est modélisé à partir des équations génériques de la mécanique discrète. Celles-ci sont basées sur une décomposition de Hodge-Helmholtz de l'accélération, une somme d'un terme à divergence nulle et d'un autre irrotationnel. L'équation vectorielle permet de représenter les écoulements de fluides compressibles ou non, le comportement des solides élastiques, la propagation des ondes, le transfert de chaleur non-Fourier, etc.

L'équation discrète permet de lever le paradoxe lié au flux infini à l'instant initial relatif au modèle de Fick et de retrouver un comportement hyperbolique aux très petites échelles en temps. Aux temps plus longs les effets de la propagation s'estompent et la diffusion simple prend le relais. Un exemple permet de montrer que la masse transférée dans le milieu en régime de propagation aux instants très courts est de plusieurs ordres de grandeur plus grand que le transfert dans le régime de diffusion de Fick.

Mots-clés :

Mécanique discrète, décomposition de Hodge-Helmholtz, loi de Fick, Multiconstituant, Diffusion non-Fickienne

1 Introduction

Le transfert de masse par simple diffusion dans les mélanges multi-constituants est un problème difficile à appréhender tant expérimentalement que théoriquement. Les coefficients de diffusion entre espèces varie de $D \approx 10^{-6}$ dans les gaz à $D \approx 10^{-9} - 10^{-12} m^2 s^{-1}$ dans les liquides. Les temps caractéristiques de la diffusion sont fonction de d , une dimension caractéristique, et d'ordre de grandeur de $\tau_m = d^2/D$. Ceux-ci sont de plusieurs ordres de grandeur plus grands que le temps caractéristique de la diffusion mécanique $\tau_p = d^2/\nu$ où ν est la viscosité cinématique ou que celui de la diffusion thermique $\tau_c = d^2/a$ où a est la diffusivité thermique. Si le milieu est en mouvement le temps caractéristique est encore plus faible, de l'ordre de $\tau_v = d/V_0$ si V_0 est une vitesse caractéristique de l'écoulement. Ainsi l'étude de l'advection d'une espèce dans un mélange devient une difficulté de première importance. Le couplage des différents transferts est caractérisé par des paramètres adimensionnels, par exemple le nombre de Schmidt, $Sc = \nu/D$ très largement supérieur à l'unité. Il est quasiment illusoire de vouloir appréhender ce problème par la voie de la simulation numérique dans des cas d'intérêts pratiques ; la diffusion numérique propre aux schémas utilisés reste de plusieurs ordres de grandeur plus grande que la diffusion physique.

Le cas des mélanges multi-constituants a fait l'objet de nombreux travaux mais à part de cas d'un mélange à deux constituants où le modèle de Fick est classiquement utilisé, le cas général se heurte à bien d'autres difficultés comme la caractérisation des différents coefficients de diffusion mutuels ou simplement à celle d'une modélisation physique cohérente. La mécanique discrète [2] traite ce problème de manière générale en introduisant une vitesse par constituant associée à une masse volumique partielle.

Le problème traité ici porte sur les effets à petites ou très petites constantes de temps où le modèle de Fick ne s'applique plus. En effet, pour une perturbation d'une concentration sur une paroi, le flux de masse, proportionnel à $\varphi \approx 1/\sqrt{Dt}$, est infini à l'instant initial. Ce paradoxe est similaire à celui lié à la loi de Fourier pour la thermique où l'équation de la chaleur doit être

remplacée par l'équation de Cattaneo-Vernotte [4], [10], [9], [11], [5]. Les effets hyperboliques prépondérants aux micro-échelles permettent de lever le paradoxe. La résolution de ce problème a aussi été réalisée en mécanique discrète [3] où on retrouve les comportements observés à partir de l'équation de Cattaneo-Vernotte. L'équation discrète permet aussi de rendre compte des phénomènes physique lorsque la température approche le zéro absolu.

La diffusion de masse non-Fickienne a été abordée par de nombreux auteurs en suivant l'analogie avec le transfert de chaleur non-Fourier en introduisant un terme d'ordre deux en temps dans l'équation de diffusion pour lui attribuer un comportement hyperbolique[1], [7]. Certaines lois rhéologiques de fluides viscoélastiques introduisent également un comportement hyperboliques [6]. On retrouve aussi la même nécessité pour les milieux composites ou les milieux poreux [8].

Afin de poser le problème nous considérerons un seul constituant i dans un mélange ou dans un autre fluide pur et nous écrirons l'une des formes classique de la conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \mathbf{V}_i \cdot \nabla \rho_i = \nabla \cdot \left(\frac{D_i}{\rho} \nabla \rho_i \right) \quad (1)$$

La vitesse \mathbf{V}_i est celle du constituant i dans le mélange et ρ_i est sa masse volumique partielle. La quantité ρ est la masse volumique du mélange et D_i est le coefficient de diffusion. Il est possible d'utiliser la concentration c_i ou bien d'autres formes pour représenter le transfert de masse mais l'objet de la présente étude porte sur les phénomènes de transfert aux micro-échelles et la levée du paradoxe inscrit dans l'équation (1). Pour cela le problème sera abordé par la voie de la mécanique discrète.

2 Bases de l'approche discrète

2.1 Equation du mouvement discrète

Le formalisme de la mécanique discrète a été décrit précédemment [2], [3] et ne sera pas repris ici ; les notations et les figures utilisées sont celles de cette dernière référence. La loi de la dynamique discrète est basée sur l'accélération γ que subit une particule sous l'action de la somme des forces par unité de masse, une accélération notée \mathbf{g} :

$$\gamma = \mathbf{g} \quad (2)$$

La conservation de l'accélération est directement déduite du principe d'équivalence faible (WEP), la masse associée à la gravité est la même que celle attachée à l'inertie. Ce principe est étendu comme un postulat à l'ensemble des accélérations imposées à la particule. Symboliquement la conservation de l'accélération peut-être écrite sous la forme d'une décomposition de Hodge-Helmholtz :

$$\gamma = -\nabla \phi + \nabla \times \psi \quad (3)$$

Mais les potentiels d'accumulation n'étant pas connus il est nécessaire d'expliciter ceux-ci en deux parties, les potentiels d'équilibre ϕ^o et ψ^o et leurs déviateurs respectifs, $-dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V}$ et $-dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V}$ où c_l et c_t sont respectivement les célérités longitudinale et transversale du milieu considéré. Il est rappelé ici que dt est à la fois l'élément différentiel d'intégration de ces quantités au sens continu et le laps de temps entre deux observations de l'équilibre mécanique en mécanique discrète. L'équilibre mécanique est défini comme la satisfaction exacte de l'équation

du mouvement.

$$\begin{cases} \gamma = -\nabla (\phi^o - dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V}) + \nabla \times (\psi^o - dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V}) - \kappa \mathbf{V} + \mathbf{g} \\ \phi = \alpha_l \phi^o - dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V} \\ \psi = \alpha_t \psi^o - dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V} \\ \mathbf{V} = \mathbf{V}^o + dt \gamma \end{cases} \quad (4)$$

Les quantités α_l et α_t sont des facteurs de restitution de l'énergie de compression et de cisaillement compris entre zéro et un. Le stockage de ces énergies dans les accumulateurs ϕ^o et ψ^o est ainsi pondéré par ces facteurs α ; pour un solide parfaitement élastique ils sont égaux à un alors que pour un fluide les contraintes de cisaillement sont relaxées très rapidement et $\alpha_t = 0$.

2.2 Correspondance entre variables physiques et unifiées

Le système (4) a été dérivé [2] indépendamment de la physique sous-jacente et des propriétés des milieux considérés ; il a montré ses capacités à appréhender tous les aspects de la mécanique des fluides en reproduisant les résultats obtenus à partir de la mécanique des milieux continus et de l'équation de Navier-Stokes. Elle a aussi été étendue à la mécanique du solide où le déplacement \mathbf{U} est mis à jour à partir de la vitesse $\mathbf{U} = dt \mathbf{V}$; là aussi les résultats sont conformes à ceux de l'équation de Navier-Lamé. Le formalisme du système (4) peut être étendu à des phénomènes physiques de nature apparemment différente, la propagation des ondes (mécaniques, électromagnétiques), le transfert de chaleur, le transport en milieu poreux, etc.

Le transfert de masse peut lui aussi être appréhendé à partir du système générique (4) en considérant la vitesse \mathbf{V}_i du constituant i et sa masse volumique partielle ρ_i . La conservation de la masse pour cette espèce s'écrit :

$$\frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \nabla \cdot \mathbf{V}_i = 0 \quad (5)$$

Dans le cas où le fluide est en mouvement il est nécessaire d'advecter celui-ci avec sa vitesse \mathbf{V}_i . La forme discrète de cette loi s'écrit de manière conforme au système d'équations :

$$\rho_i = \rho_i^o - dt \rho_i^o \nabla \cdot \mathbf{V}_i \quad (6)$$

où dt est le laps de temps discret entre deux observations du système physique, ρ_i^o la masse volumique partielle au temps t^o et ρ_i sa valeur au temps $t^o + dt$.

La stratégie retenue pour aborder la diffusion hyperbolique est l'utilisation directe du système d'équations générique (4). La correspondance entre les variables spécifiques au transfert de masse et les variables unifiées est établie à partir de l'analyse dimensionnelle et des lois spécifiques à chaque domaine. Les relations entre variables unifiées (\mathbf{V}, ϕ, ψ) et les variables habituelles de chaque physique appréhendée sont bijectives. Le tableau (1) donne la correspondance entre les variables unifiées et celles de la mécanique des fluides, du transfert de chaleur et du transfert de masse :

La première ligne est associée aux variables de l'équation du mouvement de fluides, la seconde au transfert de chaleur et la troisième est dévolue au transfert de masse. En fluide p est la pression, ω_f est la contrainte de cisaillement, χ_T est le coefficient de compressibilité isotherme, ν_f est la viscosité cinématique et K la perméabilité d'un substrat poreux éventuellement introduit au sein du fluide. Pour le transfert de chaleur φ est la densité du flux de chaleur, τ_c le temps de relaxation des ondes de diffusion, k la conductivité thermique du milieu, $a = k/\rho c_p$ sa diffusivité thermique. Le transfert de masse est classiquement décrit par la vitesse du constituant \mathbf{V}_i , la

	\mathbf{V}	ϕ	ψ	$dt c_l^2$	$dt c_t^2$	κ
fluide	\mathbf{V}	p/ρ	ω_f/ρ	$dt/(\rho \chi_T)$	$\nu_f = \mu_f/\rho$	ν_f/K
chaleur	$(\tau_c/\rho a) \varphi$	$(k/\rho a) T$	ω_h/ρ	$a = k/(\rho c_p)$	-	$1/\tau_c$
masse	\mathbf{V}_i	$(D_i/\rho \tau_m) \rho_i$	-	$dt D_i/(\rho \tau_m) \rho_i$	-	$1/\tau_m$

TABLE 1. Correspondance entre les variables unifiées et les variables physiques, de la mécanique des fluides, du transfert de chaleur et du transfert de masse.

masse volumique partielle ρ_i , le coefficient de diffusion D_i et une constante de temps τ_m à préciser. Bien d'autres variables sont utilisées pour le transfert de masse mais celles choisies sont les plus appropriées à la formulation discrète.

Une fois l'association entre les variables spécifiques à chaque domaine et les variables unifiées (\mathbf{V}, ϕ, ψ) réalisée la résolution d'un problème peut être effectuée à partir du système (4) sans qu'il soit nécessaire de revenir aux variables spécifiques même si cela est toujours possible.

Il est très remarquable que toutes les variables et propriétés du système (4) soient exprimées qu'avec uniquement deux unités fondamentales, une longueur et un temps.

3 Approche discrète de la diffusion massique

3.1 Simulation directe du transfert de masse

Dans le cas où les ordres de grandeur des effets longitudinaux et transversaux sont les mêmes la solution d'un problème de diffusion de masse peut directement être obtenue par la résolution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\nabla (\phi^o - dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V}) + \nabla \times (\psi^o - dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V}) \\ \phi = \alpha_l \phi^o - dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V} \\ \psi = \alpha_t \psi^o - dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V} \end{cases} \quad (7)$$

Le potentiel scalaire ϕ représente directement la masse volumique partielle ρ_i . Le facteur d'atténuation longitudinal α_l est proche de l'unité et pratiquement égal à un pour les liquides, la propagation longitudinale s'effectue presque sans atténuation à la célérité c_l par exemple égale à $c_l = 1500 \text{ ms}^{-1}$ dans l'eau. Par contre, dans des conditions habituelles, les fluides, liquides et gaz, ne conservent pas les contraintes de cisaillement, seule subsiste la contrainte instantanée $\psi = -dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V}$ et ψ^o peut être supprimé. Toutefois à très petites constantes de temps la propagation transversale s'accumule partiellement dans ψ_i^o puis celle-ci se relâche pour recréer du cisaillement ; cette alternance est caractéristique des ondes transversales qu'on peut retrouver dans les solides élastiques ou bien pour les ondes de gravité. Le facteur α_t n'est pas tout à fait nul la propagation transversale s'étend sur une certaine distance autour de sa source.

Il est ainsi possible de représenter les effets de propagation qui prédominent aux petites constantes de temps et de retrouver le phénomène de diffusion pour des temps plus importants. D'une part le paradoxe du flux infini est levé aux temps courts et d'autre part la diffusion de Fick est bien représentée aux temps longs. Il est alors nécessaire d'identifier α_l et α_t par des expériences ; une seconde condition s'avère utile, il faut que la distance caractéristique transversale soit suffisamment faible pour appréhender les variations spatiales dans cette direction. Une alternative est possible : simuler directement les effets longitudinaux et modéliser les effets de propagation transversale en introduisant *a priori* une distance caractéristique.

3.2 Modélisation de la diffusion transversale

Les lois de Darcy, Fourier, Fick, Ohm, ... sont des relations linéaires bâties à partir d'expériences simples mesurant le flux pour un écart de potentiel fixé (pression, température, concentration, potentiel électrique, ...).

En fait le terme $\nabla \times (\psi^o - dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V})$ reste toujours valable mais les échelles de temps nécessaires pour appréhender les phénomènes de diffusion transversale sont extrêmement faibles, de l'ordre de $10^{-6}s - 10^{-12}s$ par exemple pour le modèle de Fick. Il est donc nécessaire de modéliser ce phénomène en reprenant la topologie géométrique de la figure (1) de la référence [3] et en remplaçant le segment Γ par le tube de la figure (2) de rayon R . Les effets de rotation à petites échelles sont présents pour toutes les lois évoquées, le frottement visqueux à l'échelle R , la dispersion des ondes dans tous les milieux pour la chaleur, la diffusion moléculaire pour la loi de Fick, etc. La modélisation est réalisée comme une homogénéisation discrète basée sur les mêmes opérateurs que la dérivation de l'équation du mouvement elle-même.

En général, pour tous les phénomènes apparentés à la diffusion le terme modélisé s'écrira $-\kappa \mathbf{V}$ où κ est l'équivalent d'une mobilité dont la dimension est en s^{-1} en unité SI; la quantité $1/\kappa$ est ainsi la constante de temps du phénomène considéré et $-\kappa \mathbf{V}$ est bien une accélération de direction opposée à celle de \mathbf{V} . Le système d'équations (4) devient ainsi :

$$\begin{cases} \gamma = -\nabla (\phi^o - dt c_t^2 \nabla \cdot \mathbf{V}) - \kappa \mathbf{V} \\ \phi = \phi^o - dt c_t^2 \nabla \cdot \mathbf{V} \\ \mathbf{V} = \mathbf{V}^o + dt \gamma \end{cases} \quad (8)$$

En conclusion, si le système (4) ne peut être résolu avec les véritables paramètres physiques du problème, en particulier avec la célérité transversale c_t^2 et le temps d'observation dt alors celui-ci sera dégénéré en un modèle plus simple (8). Pour une description macroscopique où les longueurs du segment Γ sont supérieures au libre parcours moyen des molécules le système (4) est le plus approprié; sa dégradation devra s'accompagner de précautions pour une utilisation physiquement acceptable. L'équation vectorielle du système (8) garde cependant intacte la partie correspondant aux phénomènes de propagation des ondes longitudinales et les paramètres associés sont parfaitement définis pour tous les milieux comme la célérité longitudinale c_l . Le terme diffusif est le résultat d'une approximation et le terme $-\kappa \mathbf{V}$ n'aura jamais le même comportement que le terme générique $\nabla \times (\psi^o - dt c_t^2 \nabla \times \mathbf{V})$. Aux très petites constantes de temps il n'est pas exclu que l'accumulateur des contraintes de cisaillement ψ^o soit non nul. En outre le caractère instationnaire du terme de diffusion générique a disparu lors de la modélisation où le paramètre de diffusion κ est considéré comme une constante liée au coefficient de diffusivité, par exemple $a = k/\rho c_p$ pour la chaleur ou le coefficient de diffusivité massique D . Pour des phénomènes stationnaires cette modélisation peut être acceptable mais des réserves doivent être émises lorsque les ondes introduisent nécessairement un caractère instationnaire. Dans ce cas il serait possible de considérer le paramètre κ lui-même comme une fonction du temps.

En reprenant le système (8) en formulation eulérienne l'équation du transfert de masse devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \nabla \left(\frac{|\mathbf{V}|^2}{2} \right) - \nabla \times \left(\frac{|\mathbf{V}|^2}{2} \mathbf{n} \right) = -\nabla (\phi^o - dt c_t^2 \nabla \cdot \mathbf{V}) - \kappa \mathbf{V} \\ \phi = \phi^o - dt c_t^2 \nabla \cdot \mathbf{V} \end{cases} \quad (9)$$

L'équation vectorielle du système (9) comporte des termes d'inertie toujours présents lorsqu'on considère un mouvement, qu'elle qu'en soit sa nature. En oubliant ici ces termes non

linéaires il est bien sûr possible de revenir aux variables habituellement utilisées pour le transfert de chaleur à l'aide du tableau de correspondance et d'écrire :

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} = -\nabla \left(\frac{D_i}{\rho \tau_m} \rho_i^o - dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V}_i \right) - \frac{\mathbf{V}_i}{\tau_m} \\ \rho_i = \rho_i^o - \frac{\tau_m dt \rho c_l^2}{D} \nabla \cdot \mathbf{V}_i \end{cases} \quad (10)$$

Cette équation est la forme vectorielle de l'équation de transfert de masse scalaire (1) issue du modèle de Fick. Malgré son caractère vectoriel ce système possède de réelles qualités de précision et de robustesse supérieures à sa forme scalaire. En substituant le flux de chaleur dans la mise à jour de la masse volumique partielle on retrouve l'équation (1). Au premier ordre on retrouve la loi de Fick, $\mathbf{V}_i = D/\rho \nabla \rho_i$

Par ailleurs le constituant i doit aussi satisfaire la loi de conservation de la masse et la célérité c_l peut être identifiée à $c_l^2 = (D/\rho \tau_m) \rho_i$ et cette équation devient :

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} = -\nabla \left(\frac{D_i}{\rho \tau_m} \rho_i^o (1 - dt \nabla \cdot \mathbf{V}_i) \right) - \frac{\mathbf{V}_i}{\tau_m} \\ \rho_i = \rho_i^o - dt \rho_i \nabla \cdot \mathbf{V}_i \end{cases} \quad (11)$$

La célérité devient ainsi une fonction directe de la masse volumique partielle. La conséquence est que le flux de diffusion tend vers zéro en même temps que sa masse volumique partielle. Ce phénomène est comparable pour le transfert de masse à celui de la température qui est limitée au zéro absolu pour la chaleur. Par exemple il serait impossible d'extraire complètement un constituant d'un mélange ; c'est ce qu'on peut constater en diluant un très grand nombre de fois un mélange avec un fluide pur, il restera indéfiniment une trace du constituant initial.

Cette forme (11) est parfaitement efficace et adaptée à son utilisation dans le cadre de simulations numériques. Elle possède l'avantage important d'avoir une double représentation de la solution, en masse volumique partielle et en vitesse. La propriété remarquable du système d'équations originel (4) réside dans la formulation des quantités utilisées ; toutes les variables (\mathbf{V} , ϕ , ψ) ainsi que toutes les propriétés utilisées (c_l , c_t , dt) ne s'expriment qu'avec deux unités fondamentales, celles d'une longueur et d'un temps. L'accélération γ considérée comme une quantité absolue en mécanique discrète s'exprime bien sûr avec ces mêmes unités. Chaque domaine de la physique a développé son propre formalisme et ses propres unités, le transfert de masse comme les autres. L'unification sous la forme (4) montre qu'il est possible de définir des variables communes qui préservent une représentativité forte comme la vitesse ou les potentiels.

Les quantités liées spécifiquement au transfert de masse sont le résultat de l'histoire de cette discipline elle-même ; ainsi, par exemple, la diffusivité massique D a été définie à partir d'une loi *ad hoc*, la loi de Fick, comme le lien entre un flux et une force.

3.3 Diffusion de masse aux différentes échelles de temps

Le système (11) permet bien de retrouver sous une forme vectorielle la loi de diffusion de masse basée sur le modèle de Fick mais ne représente pas la propagation longitudinale aux petites constantes de temps. Il est possible de concilier les deux en un modèle discret complet représentatif à la fois des petites échelles temporelles et, à l'aide de la modélisation du terme transversal, des effets Fickiens prépondérants aux temps plus longs, en écrivant :

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\nabla (\phi^o - dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V}) - \kappa \mathbf{V} \\ \phi = \alpha_l \phi^o - dt c_l^2 \nabla \cdot \mathbf{V} \end{cases} \quad (12)$$

Ce système est représentatif pour tous les régimes et toutes les échelles spatio-temporelles ; notamment le choix de la valeur du facteur d'atténuation α_l permet de retrouver les deux régimes :

- $\alpha_l = 0$, le régime de diffusion simple (diffusion Fickienne) ; l'équation vectorielle (12) remplace l'équation de diffusion de la masse portant sur le scalaire ρ_i ;
- $\alpha_l = 1$, le régime de diffusion-propagation (diffusion non-Fickienne) ; l'équation représente les deux phénomènes en privilégiant la propagation aux temps courts et la diffusion classique aux temps plus longs.

Il est remarquable que l'opérateur $\nabla(D_i \nabla \cdot \mathbf{V})$ remplace le terme de diffusion classique $\nabla \cdot (D_i \nabla \rho_i)$. Dans le premier cas D_i et $\nabla \cdot \mathbf{V}$ sont deux scalaires alors que dans l'équation de diffusion D_i et $\nabla \rho_i$ ne sont pas localisés au même point. C'est un élément de plus à apporter à la cohérence de la description discrète.

Un paramètre physique subsiste malgré tout c'est la constante de temps $\kappa = 1/\tau_m$ mais l'identification aux temps longs à partir du modèle de Fick permettra de l'appréhender. En identifiant la célérité longitudinale à partir de l'équation de diffusion simple on arrive à $c_l^2 \tau_m = D_i$.

Il est possible de revenir aux variables relatives au transfert de masse :

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{V}_i}{dt} = -\nabla \left(\frac{D_i}{\rho \tau_m} \rho_i^o - D \nabla \cdot \mathbf{V}_i \right) - \frac{\mathbf{V}_i}{\tau_m} \\ \rho_i = \alpha_l \rho_i^o - dt \rho_i^o \nabla \cdot \mathbf{V}_i \end{cases} \quad (13)$$

Ce retour aux variables spécifiques n'est pas utile, le système (12) permet de traiter le problème avec les variables génériques et d'interpréter les résultats obtenus.

4 Un exemple de diffusion de masse aux échelles intermédiaires

Un exemple de comparaison entre les deux régimes de transfert de masse est maintenant exposé. Le tableau (2) rapporte les valeurs des propriétés pour un liquide en unités S.I. :

	D	c_l	$\tau_c = D/c_l^2$	$\tau_d = d^2/D$	$\tau_p = d/c_l$
liquide	10^{-7}	1000	10^{-13}	0.1	10^{-7}

TABLE 2. Propriétés et constantes de temps pour une distance $d = 10^{-4}$

Ces propriétés permettent d'estimer les différentes constantes de temps $\tau_c = \tau = D/c_l^2$ la diffusivité massique comparée à la célérité longitudinale et deux autres constantes de temps liées à la dimension caractéristique du domaine considéré d , $\tau_d = d^2/D$ et $\tau_p = d/c_l$. Il est essentiel que le phénomène associé à la plus petite constante de temps soit bien représenté lors d'une résolution du système (9) et donc de choisir dt en conséquence. Toutefois le comportement de ces équations vectorielles est très robuste et des pas de temps beaucoup plus grands permettent d'appréhender la diffusion de Fick en filtrant d'emblée les variations temporelles issues du caractère hyperbolique de l'équation.

Le problème traité ici a pour objectif de rechercher quelle est la masse transférée dans un milieu lorsque la concentration ou la masse volumique partielle est modifiée brusquement à partir d'un état homogène à concentration nulle. Considérons un domaine de dimension caractéristique $d = 10^{-4}m$ un coefficient de diffusion $D_i = 10^{-7} m^2 s^{-1}$ et une célérité $c_l = 1000 ms^{-1}$.

La résolution est réalisée à partir du système (12) avec $\phi^o = 0$ dans tout le domaine initialement et en soumettant la face $x = 0$ à un potentiel $\phi = 1$ pendant toute la durée de la simulation

qui dure $t = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. En adoptant en premier lieu $\alpha_l = 0$ on retrouve à l'issue du calcul un profil de potentiel de diffusion identique à celui qu'on obtiendrait avec une équation scalaire en fonction d'erreur complémentaire $erfc(x/2\sqrt{D_i t})$ représenté sur la figure (1) par la courbe *b*.

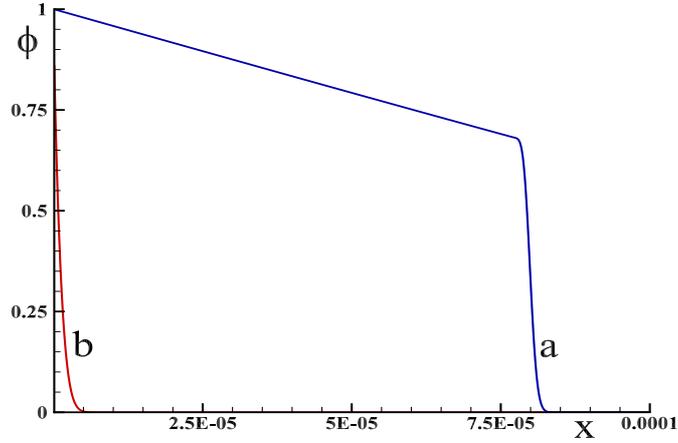


FIGURE 1. Evolutions du potentiel scalaire ϕ (a) en régime de propagation-diffusion, (b) en diffusion simple pour un pas de temps $dt = 10^{-11} \text{ s}$ et un temps total de $t = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$; le maillage 1D utilisé comporte $n = 1000$ cellules.

En prenant en compte les effets de propagation et de diffusion simple on constate que la distance parcourue par l'onde est égale à $\delta = c_l t = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Le profil du potentiel scalaire est alors représenté sur la courbe *a*; celui-ci décroît au cours du temps et la diffusion de Fick est le seul mécanisme de transfert à plus grande constante de temps ($t \gg 10^{-6} \text{ s}$).

En diffusion de Fick le flux de matière $\varphi_i = -D_i/\rho \nabla \rho_i$ est théoriquement infini à l'instant initial mais le transfert de masse est négligeable aux temps très courts $10^{-10} - 10^{-8} \text{ s}$. Au contraire la masse de constituant transférée par la propagation à la célérité c_l est très sensiblement plus importante et le flux est fini à l'instant initial. La quantité de matière transférée est proportionnelle à l'aire sous-tendue par chaque courbe *a* et *b* de la figure (1). L'exemple choisi n'a pas un caractère de généralité mais permet de comprendre, avec les paramètres adoptés, la phénoménologie du transfert de masse en diffusion non-Fickienne.

Malgré les temps très courts la propagation est prédominante elle permet de transférer une grande quantité de matière de l'espèce i dans le milieu à grande distance comparée à la zone de diffusion simple. Cette distance peut éventuellement être supérieure à une couche limite laminaire et conduire à des échanges massiques turbulents intenses.

5 Conclusions

L'équation discrète de transfert de masse (12) s'avère représentative des effets de propagation aux très petites échelles de temps et de diffusion simple aux temps plus longs. Sa formulation vectorielle où \mathbf{V}_i représente le flux de matière s'avère particulièrement robuste et précise à toutes les échelles spatiales et temporelles. Les variables de tous les problèmes traités avec cette formulation (\mathbf{V}, ϕ, ψ) ainsi que toutes les propriétés utilisées ne s'expriment qu'avec deux unités fondamentales, le temps et une dimension d'espace.

Références

- [1] J-L. Auriault, L. Lewandowska, and P. Royer. On non-Fickian hyperbolic diffusion. *HAL*, hal-01716029 :1–8, 2018.
- [2] J-P. Caltagirone. *Mécanique discrète*. ISTE, London, 2018.
- [3] J-P. Caltagirone. Transfert de chaleur aux micro-échelles en mécanique discrète. *Hal*, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01740296>, 2018.
- [4] C. Cattaneo. Sulla conduzione del calore. *Atti Sem. Mat. Fis. Univ Modena*, 3 :83–101, 1948.
- [5] C. Cattaneo. Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantannée. *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 247 :431–433, 1993.
- [6] J.A. Ferreira, M. Grassi, E. Guidiño, and de Oliveira P. A new look to non-Fickian diffusion. *Appl. Math. Modelling*, 39 :194–204, 2015.
- [7] S.M. Hassanizadeh. On the transient non-Fickian dispersion theory. *Transport in Porous Media*, 23 :107–124, 1996.
- [8] S.P. Neuman and D.M. Tartakovsky. Perspective on theories of non-Fickian transport in heterogeneous media. *Adv. in Water Res.*, 32 :670–680, 2009.
- [9] P. Vernotte. La véritable equation de la chaleur. *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 247 :2103–2105, 1958.
- [10] P. Vernotte. Les paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur. *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 246 :3154–3155, 1958.
- [11] P. Vernotte. Some possible complication in the phenomena of thermal conduction. *Comptes Rendus Acad. Sciences*, 252 :2190–2215, 1961.