

République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



*Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès
Faculté de Technologie*

Département des Energies et de Génie des Procédés

Transfert de Matière

Cours et Exercices

Dr OUAZANI Fouzia

2021/2022

AVANT-PROPOS

Ce cours «Transfert de matière » s'adresse aux étudiants inscrits en troisième année licence de la filière de génie des procédés, mais aussi à ceux qui souhaitent acquérir les notions de base de phénomène de transfert de matière. Le transfert de matière est d'une importance capitale dans le domaine de science et technologie car il intervient dans de nombreux domaines industriels (les procédés de séparation, les réactions chimiques ou biologiques).

Ce cours se propose de donner une compréhension générale de ce phénomène et afin d'aborder cette matière, les étudiants doivent avoir acquis suffisamment de connaissances sur la cinétique chimique et les équations différentielles et que les compétences qui sera acquises par l'étudiant a travers ce polycopie lui permettront de :

- Décrire la concentration massique ou molaire à une position*
- Comprendre le phénomène de transfert par diffusion*
- Comprendre le phénomène de transfert par convection*
- Comprendre le gradient de concentration et le mécanisme physique du transfert de masse*
- D'exprimer le taux de transfert en fonction du gradient de concentration*
- Calculer le taux de transfert molaire à travers une couche plane dans le régime stationnaire*
- Estimer le coefficient de diffusion pour les phases gaz, liquide et solide*
- Mettre en évidence des phénomènes régis par les lois de Fick (1^{er} et 2^{eme} loi de Fick).*
- Établir les applications de la diffusion moléculaire.*
- Détermination du coefficient de transfert application sur une colonne d'absorption*
- Trouver la relation entre le coefficient transfert global et les coefficients de transfert locaux des deux phases liquide et gaz.*

Les informations acquises à travers ce cours permettre aussi à comprendre les procédés chimiques appliqués dans les industries (pétrolière, pharmaceutique...)

SOMMAIRE

Chapitre I : Mécanisme de transfert de la matière

I.1. Introduction.....	5
I.2 Définition de la diffusion moléculaire	6
I.2.1 Concentrations massique et molaire.....	7
I.2.2 Densité de flux de diffusion et de transport	8
I.2.3 Définition des vitesses moyennes massique et molaire	10
I.3 Loi de Fick et loi de Stefan Maxwell	12
I.4 Coefficients de diffusion	18
I.4.1 Phase liquide.....	21
I.4.2 Phase gazeuse	22
I.4.3 Phase solide.....	26
I.4.4 Notion de coefficients de diffusion effectifs.....	27

Chapitre II : Diffusion unidimensionnelle stationnaire et quasi-stationnaire

II.1 Bilan de matière-Equation de continuité (globale et partielle).....	31
II.1.1 Rappels sur les opérateurs gradients et divergence d'un vecteur.....	32
II.1.2 Bilans de la masse totale et partielle sur un élément de volume fixe.....	33
II.1.3. Conditions aux limites et condition initiale.....	36
II.2 Exemples de problèmes de diffusion à une seule variable.....	36
II.3 Transfert diffusif avec réaction chimique homogène et hétérogène.....	40

Chapitre III: Transfert diffusif transitoire :

III.1 Transfert diffusif transitoire : 2 ^{ème} loi de Fick.....	47
III.2 Problèmes à source instantanée (quantité de matière diffusante limitée).....	48
III.3 Problèmes à source continue (condition aux limites fixe, apprendre à poser un problème avec son équation adaptée et ses conditions initiales et aux limites).....	50

Chapitre I

Mécanisme de Transfert de la Matière

I.1 Introduction :

Le terme transfert de masse est utilisé pour désigner le transfert d'un composant dans un mélange d'une région où sa concentration est élevée vers une région où la concentration est plus faible. Le processus de transfert de masse peut avoir lieu dans un gaz ou une vapeur ou dans un liquide, et il peut résulter des vitesses aléatoires des molécules (diffusion moléculaire) ou des courants de circulation ou de Foucault présents dans un fluide turbulent (diffusion de Foucault).

Lors du traitement, il est souvent nécessaire de séparer un mélange en ses composants, et dans un processus physique, les différences dans une propriété particulière sont exploitées comme base du processus de séparation. Par exemple, la distillation fractionnée dépend des différences de volatilité, l'absorption de gaz dépend des différences de solubilité des gaz dans un absorbant sélectif, et de même, et l'extraction liquide-liquide est basée sur la sélectivité d'un solvant liquide non miscible pour l'un des constituants. La vitesse à laquelle le processus se déroule dépend à la fois de la force motrice (différence de concentration) et de la résistance au transfert de masse. Dans la plupart de ces applications, le transfert de masse a lieu à travers une frontière de phase où les concentrations de chaque côté de l'interface sont liées par la relation phase-équilibre. Lorsqu'une réaction chimique a lieu au cours du processus de transfert de masse, le taux de transfert global dépend à la fois de la cinétique chimique de la réaction et de la résistance au transfert de masse, et il est important de comprendre l'importance relative de ces deux facteurs dans toute application pratique.

Un exemple simple de procédé de transfert de masse est celui qui se produit dans une boîte constituée de deux compartiments, chacun contenant un gaz différent, initialement séparés par une cloison étanche.

Lorsque la cloison est supprimée, les gaz commencent à se mélanger et le processus de mélange se poursuit à une vitesse constamment décroissante jusqu'à ce que finalement (théoriquement après l'écoulement d'un temps infini) l'ensemble du système acquière une composition uniforme. Le processus est celui de la diffusion moléculaire dans lequel le mélange est attribuable uniquement au mouvement aléatoire des molécules.

I.2 Définition de la diffusion moléculaire:

Exemple 1 :

Débouchons un flacon contenant du parfum (gaz) dans un coin de la salle. L'odeur est détectée assez rapidement à l'autre bout de la salle en l'absence de tout courant d'air. Les molécules se dispersent dans l'air de la zone de forte concentration vers la zone de faible concentration. On dit que les molécules diffusent.

Exemple2

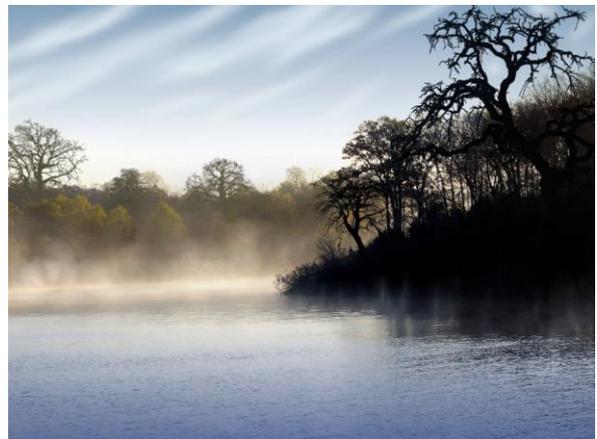
Dans un flacon rempli d'eau on mit une goutte de colorant bleu, on observe que le volume de la goutte bleu change en fonction du temps et aussi il y a une dispersion de couleur dans le volume d'eau, la couleur se propage lentement des régions les plus foncées vers les régions les plus claires. C'est la diffusion des particules du colorant. C'est le phénomène de transfert de masse qui est différent de l'écoulement des fluides. Ce phénomène (transfert de matière) s'agit de l'écoulement des molécules d'un corps à un autre en contact, ou dans un système à deux composants avec distribution non uniforme comme le cas du colorant dans l'eau.

Autres exemples :

- Diffusion des molécules du sel dans l'eau.
- Plaque en cuivre en contact avec une plaque en acier, migration mutuelle des molécules.
- Séchage des vêtements ou évaporation de l'eau par migration des molécules d'eau vers l'air. On parle dans ce cas du transfert de liquide au gaz, l'eau liquide vers vapeur d'eau (gaz).

Remarque:

- Lorsque la concentration des particules (molécules, atomes, électrons, ...) contenues dans un milieu (en équilibre thermique et mécanique) varie d'un point à un autre, ces particules se



déplacent des zones où leur concentration est forte vers les zones où leur concentration est faible : on dit que les particules diffusent dans le milieu.

- Le phénomène de diffusion n'existe que lorsque la concentration des particules qui diffusent n'est pas homogène. C'est une situation hors équilibre et le processus de diffusion tend à uniformiser cette concentration (le processus s'arrête lorsque celle-ci est la même partout). C'est un processus irréversible et se fait toujours dans le sens des concentrations décroissantes.
- C'est un transport microscopique de matière.
- Lorsque les particules qui diffusent sont de même nature que celles du milieu dans lequel se déplacent, on dit qu'il y a autodiffusion.
- Lorsqu'il y a transport de matière **associé à un mouvement macroscopique**, on parle de la convection. Dans un solide, il ne peut y avoir transport que par **diffusion**.

1.2.1 Loi de diffusion moléculaire

Considérons un milieu qui est à la fois immobile (aucun écoulement d'ensemble) et tranquille (aucun remous ni tourbillon). Les seuls mouvements possibles se font à l'échelle moléculaire.

L'agitation thermique des molécules, des ions ou des électrons libres au sein de la matière, entraîne des évolutions macroscopiques de systèmes, que nous décrivons par des lois à notre échelle, dont les plus simples sont les lois linéaires.

En effet, le transfert de matière par diffusion se présente comme le mécanisme de transport d'un constituant dans un milieu stagnant, sous l'effet d'un écart dans la distribution spatiale de concentration par rapport à l'équilibre. Ce flux molaire diffusif de la matière est proportionnel au gradient de concentration et à l'aire de la surface perpendiculaire à la direction de déplacement des particules du fluide.

1.2.1 Concentration massique et molaire

a-Base massique

La concentration massique représente la masse volumique.

- Concentration massique du constituant i est donné par : $\rho_i = \frac{m_i}{v} \quad \text{Kg/m}^3$
- Concentration massique totale du mélange

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{\sum m_i}{v} = \sum \rho_i$$
- La fraction massique du constituant i :

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\frac{m_i}{v}}{\frac{m}{v}} = \frac{\rho_i}{\rho}$$
- La fraction massique des composants varie entre 0 et 1, et



$$\sum \omega_i = 1$$

b-Base molaire

- Concentration molaire du constituant i est donné par :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{Kmol/m}^3$$

- Concentration molaire totale du mélange

$$C = \frac{n}{V} = \frac{\sum n_i}{V} = \sum C_i$$

- La fraction molaire du constituant i en phase gaz le symbole y et en phase liquide symbole x mais toujours les mêmes formules:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\frac{n_i}{V}}{\frac{n}{V}} = \frac{C_i}{C}$$

- La fraction molaire des composants varie entre 0 et 1, et

$$\sum y_i = 1$$

Pour le constituant i :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \times \frac{m}{m} = \frac{\rho_i}{M_i}$$

Pour le mélange

$$C = \frac{\rho}{M}$$

M_i masse molaire du constituant i (kg/mol).

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum n_i M_i}{n} = \sum \frac{n_i}{n} M_i = \sum y_i M_i$$

$$\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{C_i M_i}{C M} = y_i \frac{M_i}{M}$$

Exemple d'application

Pour un mélange binaire de A et B, montrer que la fraction massique ω_A est reliée à la fraction molaire x_A par :

$$\omega_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$$

Solution

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{N_A M_A}{N_A M_A + N_B M_B} = \frac{x_A N M_A}{x_A N M_A + x_B N M_B} = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$$

Remarque

- Le transfert de masse s'effectue par deux mécanismes (**diffusion** et **convection**)
- L'étape la plus lente limite la vitesse de transfert (en général c'est **la diffusion**).

1.2.2 Densité de flux de diffusion et de transport

Dans un système immobile, homogène et en équilibre la concentration des différents constituants est la même en tout point. Il en est de même de la température et de la pression. Si l'on fait varier l'un de ces facteurs, le système n'est plus en équilibre et il se produit à l'intérieur du système un phénomène appelé transfert qui tend à rétablir l'équilibre.

Le terme diffusion (transfert de masse) est utilisé pour désigner le transfert d'un composant dans un mélange d'une région où sa concentration est élevée vers une région où la concentration est plus faible. Le processus de diffusion peut avoir lieu dans un gaz ou une vapeur ou dans un liquide, et il peut résulter des vitesses aléatoires des molécules (diffusion moléculaire) ou des courants de circulation présents dans un fluide turbulent.

La diffusion dépend de:

- 1. Force motrice (ΔC), moles par unité de volume (mol / m^3).*
- 2. La distance dans le sens du transfert (Δz), mètre (m).*
- 3. Coefficient de diffusivité, unité de surface par unité de temps (m^2 / s).*

1.2.2.1 Phénomènes de diffusion

Le phénomène de diffusion est le résultat du mouvement de molécules dans un milieu fluide. Si nous observons le mouvement des molécules dans un milieu fluide du point de vue de l'échelle moléculaire, on voit que les molécules se déplacent au hasard dans diverses directions et à différentes vitesses. Ici, par souci de simplicité, nous supposerons que le mouvement des molécules est unidimensionnel et que les vitesses des molécules de la même espèce i , $v_{mi} [\text{m s}^{-1}]$, sont les mêmes pour toutes les molécules. Nous supposons en outre que la densité numérique des espèces i , $n_i [\text{molécules m}^{-3}]$, n'est fonction que de la coordonnée x .

La figure. 1, montre une image schématique de la diffusion dans un milieu fluide à l'échelle moléculaire. Considérons l'effet du mouvement des molécules des espèces A dans le plan ($x + l$) et celui dans le plan ($x - l$) sur le taux de changement de la densité numérique des espèces A dans le plan x , où $l [m]$ est le libre parcours moyen des espèces A.

Le flux de diffusion des espèces A, $J_A^ [\text{molécules m}^{-2} \text{s}^{-1}]$, peut être lié au nombre net de molécules de l'espèce A passant par le plan x par unité de surface par unité de temps, c'est-à-dire la somme des nombre de molécules de l'espèce A passant par le plan x dans le sens positif et nombre voyageant dans le sens négatif.*

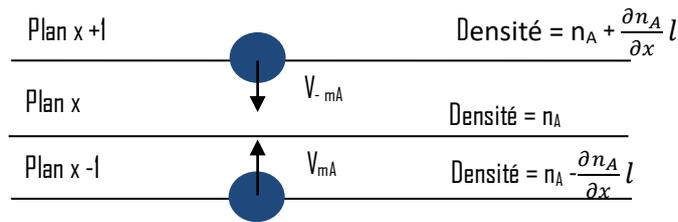


Fig. 1 Mouvement des molécules A et variation des densités au plan x.

Par conséquent, le flux de diffusion de l'espèce A peut être exprimé comme suit:

$$J_A^* = V_{mA}n_A|_{x-l} - V_{mA}n_A|_{x+l}$$

$$= V_{mA} \left(n_A - \frac{\partial n_A}{\partial x} l \right) - V_{mA} \left(n_A + \frac{\partial n_A}{\partial x} l \right) = -(2V_{mA}l) \left(\frac{\partial n_A}{\partial x} \right)$$

L'équation (2.1), qui est obtenue à partir de l'interprétation moléculaire du phénomène de diffusion, est mathématiquement similaire à une loi empirique de diffusion, à savoir la loi de Fick.

1.2.2.2 Définition des vitesses moyennes massique et molaire

Si l'on suppose que le mouvement des molécules est unidimensionnel et que les vitesses des molécules d'espèces i, $v_i [m s^{-1}]$, sont toutes identiques, on obtient l'équation suivante.

$$v_A = v_B = v_C = \dots = v$$

Puisque les distances entre les molécules restent inchangées dans ce cas particulier, la concentration de chaque espèce restera inchangée. En d'autres termes, le phénomène de diffusion n'est pas observé dans ce cas. En revanche, si les vitesses des molécules des espèces i, v_i , ne sont pas toutes égales, les distances entre les molécules changeront avec le temps, comme le montre la Figure .2. Dans ce cas, les concentrations de chaque composant varient avec le temps et le phénomène de diffusion est observé

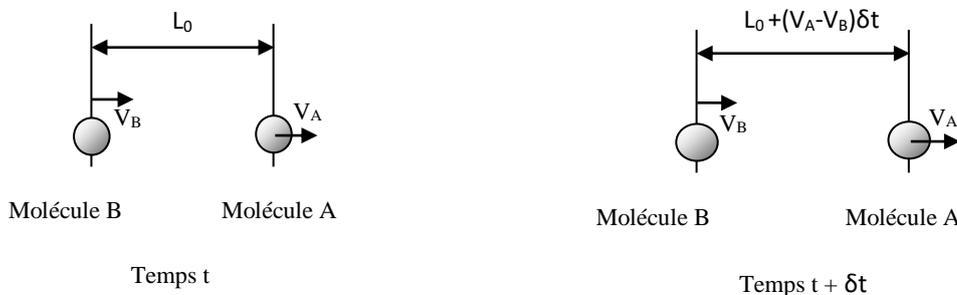


Fig.2 Variation de la distance entre deux molécules de vitesses différentes avec le temps dans un système binaire.

Si nous définissons la vitesse moyenne molaire locale d'un mélange de fluides dans un élément de petit volume, v^* [$m\ s^{-1}$], comme:

$$v^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot v_i$$

Le mouvement des molécules de l'espèce i à partir d'un système de coordonnées se déplaçant à la même vitesse que la vitesse moyenne molaire, v^* , puis les molécules de l'espèce i se déplacent à une vitesse relative de $(v_i - v^*)$. Le flux de diffusion de l'espèce i peut être lié au mouvement relatif des molécules de l'espèce i par rapport au système de coordonnées en mouvement et peut être exprimé par l'équation suivante:

$$j_i^* = C_i(v_i - v^*) = Cx_i(v_i - v^*)$$

Ici, C est la concentration molaire du mélange fluide [$kmol\ m^{-3}$], C_i est la concentration molaire partielle du composant i [$kmol\ m^{-3}$], et x_i est la fraction molaire du composant i . Le flux de diffusion défini par l'Equation est appelé le **flux de diffusion molaire**.

La vitesse v^* , qui est à la base de la définition du flux de diffusion dans l'Equation, est appelée vitesse de diffusion de référence. Différentes définitions du flux de diffusion sont rendues possibles grâce à différentes définitions de la vitesse de référence.

Si nous additionnons tous les flux de diffusion du système, nous obtenons l'équation identique suivante:

$$\sum_{i=1}^N J_i^* = C \sum_{i=1}^N x_i(v_i - v^*) = C(\sum_{i=1}^N x_i v_i - v^* \sum_{i=1}^N x_i) = C(v^* - v^*) = 0$$

L'équation ci-dessus indique un théorème important sur le flux et que la somme de tous les flux de diffusion est toujours nulle.

$$\sum_{i=1}^N J_i^* = 0$$

Si nous définissons la vitesse moyenne en masse du système, ou la vitesse barycentrique, comme:

$$v = \sum_{i=1}^N \omega_i v_i$$

Nous pouvons définir un autre flux de diffusion important, à savoir le flux de diffusion massique du composant i , J_i [$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$], en utilisant la vitesse moyenne en masse, v , comme vitesse de référence.

$$J_i = \rho_i(v_i - v) = \rho\omega_i(v_i - v)$$

Ici, ρ est la densité du fluide [kg m^{-3}], ρ_i est la densité partielle du composant i [kg m^{-3}], et ω_i est la fraction massique du composant i .

Si nous additionnons tous les flux de diffusion de masse de 'Eq. (2.7), nous obtenons une relation similaire à celle de l'équation.

$$\sum_{i=1}^N J_i = 0$$

Le théorème de sommation pour le flux de diffusion molaire est également valable pour le flux de diffusion de masse, J_i .

1.3 Loi de Fick et loi de Stefan Maxwell

1.3.1 Loi de Fick

Les discussions détaillées et rigoureuses sur la diffusion binaire dans la référence standard indiquent que l'équation suivante s'applique:

$$J_A^* = C_{X_A}(v_A - v^*) = -CD \left(\frac{\partial x_A}{\partial y} \right)$$

Ce la implique que le flux de diffusion molaire défini par l'équation se réduit à la loi empirique de Fick. Ici, D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] est le coefficient de diffusion binaire du composant A à travers le composant B et y [m] est la distance dans la direction de diffusion.

Réorganiser l'équation en invoquant la relation suivante pour la fraction molaire dans un système binaire:

$$x_A + x_B = 1$$

On obtient l'équation suivante:

$$J_A^* = C_{X_A}(v_A - v^*) = C_{X_A X_B}(v_A - v_B) = C_{X_B}(v^* - v_B) = -J_B^*$$

L'équation indique que l'amplitude du flux de diffusion molaire pour le composant A est identique à celle du composant B , alors que leurs directions sont opposées l'une à l'autre. La figure.3 montre le comportement de chaque composant en diffusion binaire.

Réorganiser l'équation en utilisant une relation similaire pour la fraction massique:

$$\omega_A + \omega_B = 1$$

Nous obtenons une relation similaire à équation :

$$J_A = \rho \omega_A (v_A - v) = \rho \omega_A \omega_B (v_A - v_B) = \rho \omega_B (v - v_B) = -J_B$$

En éliminant $(v_A - v_B)$ des équations. (2.11) et (2.13) et par la suite réorganiser l'équation résultante en utilisant la relation suivante entre la fraction molaire et la fraction massique pour un système binaire:

$$x_A = \frac{\frac{\omega_A}{M_A}}{\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B}} = \frac{\left(\frac{M_A}{M_B}\right)\omega_A}{1 + \left\{\left(\frac{M_B}{M_A}\right) - 1\right\}\omega_A}$$

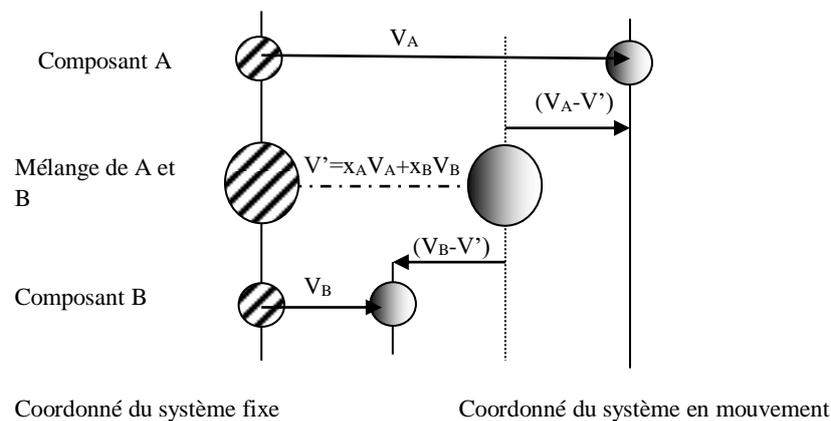


Fig.3 Comportement des flux de diffusion de chaque composant en diffusion binaire

L'équation suivante est facilement obtenue:

$$J_A = \frac{\rho \omega_A \omega_B}{c x_A x_B} J_A^* = \frac{M_A M_B}{\bar{M}} \left(-CD \frac{\partial x_A}{\partial y} \right) = -CD \left(\frac{M_A M_B}{\bar{M}} \right) \left(\frac{\bar{M}^2}{M_A M_B} \right) \left(\frac{\partial \omega_A}{\delta y} \right) = -\rho D \left(\frac{\delta \omega_A}{\delta y} \right)$$

Où M_A et M_B sont les poids moléculaires des espèces A et B [kg kmol^{-1}], respectivement, et

$\bar{M} (= x_A M_A + x_B M_B)$ est le poids moléculaire moyen [kg kmol^{-1}].

L'équation précédente indique que le flux de diffusion de masse, J_A , se réduit à **la loi de Fick empirique**.

Réarrangement de l'équation précédente conduit à l'équation suivante:

$$J_A = \frac{1}{1 + x_A \left(\frac{M_A}{M_B} - 1 \right)} (M_A J_A^*)$$

Cette équation indique que la relation entre les deux flux de diffusion, le flux diffusion molaire J_A^* et le flux de diffusion massique J_A , est affectée non seulement par les différences de poids moléculaire mais aussi par les concentrations. Ce fait nous pose une question fondamentale: «Quel flux de diffusion, molaire ou massique, est adapté pour décrire les problèmes réels de transfert de masse en milieu fluide?». La conclusion est que l'un ou l'autre suffira si l'on ne s'intéresse qu'au transfert de masse dans un fluide stationnaire. Cependant, si nous devons traiter des phénomènes de transport dans un système d'écoulement, nous devons utiliser le flux

de diffusion de masse puisque l'équation du mouvement et l'équation d'énergie sont décrites en termes de vitesse moyenne de masse, v , et non en termes de vitesse moyenne molaire, v^* .

Cela signifie que si nous utilisons le flux de diffusion molaire dans un système d'écoulement, la différence entre les vitesses moyennes molaire et massique, $(v^* - v)$, causera une grave erreur dans le traitement de l'équation de diffusion.

Le tableau suivant regroupe les formules les plus utilisées dans le calcul des vitesses :

Tableau I.1 : vitesse de diffusion molaire et massique

	Massique	Molaire
Vitesse moyenne locale	$\vec{v} = \frac{\sum_{i=0}^n \rho_i \vec{v}_i}{\rho} = \frac{\sum_{i=0}^n \rho_i \vec{v}_i}{\rho}$	$\vec{v} = \frac{\sum_{i=0}^n C_i \vec{v}_i}{C} = \frac{\sum_{i=0}^n C_i \vec{v}_i}{C}$
Vitesse locale absolue	$\vec{v}_j = \vec{v} + \vec{v}_{dj}$	$\vec{v}_j = \vec{v} + \vec{v}_{dj}$
Vitesse relative à la diffusion	$\vec{v}_{dj} = \vec{v}_j - \vec{v}$	$\vec{v}_{dj} = \vec{v}_j - \vec{v}$

La loi de Fick, qui est une loi expérimentale établie vers 1856 par Adolphe Fick, stipule que :

$$J = -D \frac{dn}{dx}$$

Le coefficient D , qui est toujours positif est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité du corps étudié. Il s'exprime en $m^2 \cdot s^{-1}$.

Sous forme vectorielle, la loi de Fick s'écrit : $\vec{J}_A(M, T) = D_{AB} \overrightarrow{\text{grad}n}(M, T)$

1.3.1.1 Pour un mélange binaire

J_{diff} est le flux massique des espèces A par unité temps et par unité de surface normale à la direction du transfert, en $kg/s \cdot m^2$.

$$J_A = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dx} = \rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dx} \quad (kg/s \cdot m^2)$$

Et pour le flux molaire

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} = CD_{AB} \frac{dx_A}{dx} \quad (Kmol/s \cdot m^2)$$

Où:

J_A : est le flux de diffusion moléculaire de A, (moles par unité de surface par unité de temps) $kmol/m^2 \cdot s$.

C_A : est la concentration de A (moles de A par unité de volume) $kmol/m^3$.

D_{AB} : est connu sous le nom de diffusivité ou coefficient de diffusion pour A en B (unité de surface par unité de temps) m^2/s

z : est la distance dans le sens du transfert (m).

Dans le cas général la formule de Fick est donnée comme suit :

$$J_A = D_{AB} \text{grad}C_A = D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dx} + \frac{dC_A}{dy} + \frac{dC_A}{dz} \right)$$

Pour un système binaire

$$\vec{J}_A + \vec{J}_B = \vec{0}$$

Remarque:

- ✓ La loi de Fick n'est plus valable si :
 - le gradient de densité est trop important
 - le gradient de densité varie trop vite dans le temps
 - le milieu est anisotrope pour lequel la diffusivité dépend de la direction de l'espace
- ✓ Le coefficient de diffusion $\square D$ dépend de la nature des particules qui diffusent et de celles du milieu dans lequel ces particules se déplacent.
- ✓ Le coefficient de diffusion dépend de la température et de la pression.
 - D croît quand la température augmente
 - D croît quand la pression diminue
- ✓ Si le milieu est homogène $\frac{dn}{dx} = 0 \rightarrow \vec{j} = \vec{0}$

I.3.1.2 Flux De Particules Et Courant Volumique De Particules

Considérons un milieu quelconque (gaz, liquide, solide) dans lequel diffusent des particules.

Par définition, le flux N_j de particules à travers la surface S par unité de temps est le nombre de particules qui traversent la surface S par unité de temps. Le tableau suivant résume les formules de flux massique et molaire.

Tableau I.2 : Flux de diffusion molaire et massique

	Massique	Molaire
Densité de flux de transfert	$\vec{N}_j = \rho_j \vec{v}_j = \rho_j (\vec{v} + \vec{v}_{d_j})$ $= \rho_j \vec{v} + \rho_j \vec{v}_{d_j}$ $\vec{N}_j = \vec{T}_j + \vec{J}_j$	$\vec{N}_j = C_j \vec{v}_j = C_j (\vec{v} + \vec{v}_{d_j})$ $= C_j \vec{v} + C_j \vec{v}_{d_j}$ $\vec{N}_j = \vec{T}_j + \vec{J}_j$
Densité de flux de diffusion	$\vec{J}_j = \rho_j \vec{v}_{d_j}$	$\vec{J}_j = C_j \vec{v}_{d_j}$
Densité de flux de transport	$\vec{T}_j = \rho_j \vec{v}$	$\vec{T}_j = C_j \vec{v}$

$$\begin{aligned} \vec{N}_j &= \vec{T}_j + \vec{J}_j \\ &= \vec{J}_j + C_j \vec{v} \\ &= \vec{J}_j + \frac{C_j \sum C_j \vec{v}_j}{\sum C_j} \\ &= \vec{J}_j + \frac{C_j \sum C_j \vec{v}_j}{c} = \vec{J}_j + x_j \sum \vec{N}_j \end{aligned}$$

Implique $\sum \vec{J}_j = \vec{0}$

$$\sum \vec{J}_j = \sum (\vec{N}_j - x_j \sum \vec{N}_j) = \sum \vec{N}_j - \sum x_j \sum \vec{N}_j = \sum \vec{N}_j - \sum \vec{N}_j \sum x_j = \sum \vec{N}_j - \sum \vec{N}_j = \vec{0}$$

Exemple

Un mélange gazeux s'écoule dans une conduite; il a la composition molaire suivante :

CO : 5 % ; CO₂ : 7 % ; O₂ : 8 % ; N₂ : 80 %

Si les vitesses individuelles des constituants sont : CO : 5,5 m/s ; CO₂ : 3 m/s ; O₂ : 5 m/s ; N₂ : 16 m/s

Trouver la vitesse du barycentre massique ainsi que la masse volumique du mélange. Le gaz est à 295 K et sous 1,013.10⁵ Pa.

$$u = \frac{\sum M_i y_i u_i}{\sum M_i y_i} = \frac{28.0.05.5.5 + 44.0.07.3 + 32.0.08.5 + 280.8.16}{28.0.05 + 44.0.07 + 32.0.08 + 280.8} = 13.18 \text{ m/s}$$

$$\rho = \frac{P}{RT} \sum M_i y_i = \frac{1.013.10^5}{8.314.295} (28.0.05 + 44.0.07 + 32.0.08 + 280.8) = 1216 \text{ g.m}^{-3} = 1.216 \text{ g.l}^{-1}$$

1.3.2 Loi de diffusion de Maxwell

1.3.2.1 Loi de Maxwell pour un système binaire

Maxwell a postulé que le gradient de pression partielle dans la direction de diffusion pour un constituant d'un mélange gazeux à deux composants était proportionnel à :

- (a) la vitesse relative des molécules dans le sens de diffusion et
- (b) le produit des concentrations molaires de les composants.

Donc,

$$-\frac{dP_A}{dy} = F C_A C_B (u_A - u_B)$$

Où u_A et u_B sont les vitesses moléculaires moyennes de A et B, respectivement, dans la direction du transfert de masse et F est un coefficient.

En notant que

$$u_A = \frac{N'_A}{C_A}$$

Et

$$u_B = \frac{N'_B}{C_{AB}}$$

et en utilisant $P_A = C_A RT$ (pour un gaz parfait).

Lors de la substitution dans l'Eq. Donne

$$-\frac{dC_A}{dy} = \frac{F}{RT} (N_A C_B + N_B C_A)$$

a-Contre-diffusion équimoléculaire

Par définition, $N'_A = N'_B = N_A$

Substituer dans Eq.

$$-\frac{dC_A}{dy} = \frac{FN_A}{RT} (C_A + C_B)$$

$$\text{Où } N_A = -\frac{RTdC_A}{FRT dy}$$

Ensuite, par comparaison avec la loi de Fick ,

$$D = \frac{RT}{FC_T}$$

$$\text{Où } F = \frac{RT}{DC_T}$$

b-Transfert de A à travers une couche stagnante (ou B immobile)

Une couche stagnante par définition est exprimée par, $N'_B = 0$ et dans ce cas :

$$-\frac{dC_A}{dy} = \frac{F}{RT} N'_A C_B$$

$$\text{Où } N'_A = \frac{RTC_T dC_A}{FC_T C_B dy}$$

Remplacer par

$$N'_A = -D \frac{C_T dC_A}{C_B dy}$$

On peut noter que l'équation précédente est identique à loi de Stefan, et la loi de Stefan peut donc également être dérivée de la loi de diffusion de Maxwell.

1.3.3 Perfectionnements de la loi de FICK

Dans le cas de mélanges binaires liquides, l'utilisation de relations de proportionnalité entre les densités de flux d'espèces et les gradients de concentration ne décrit pas toujours de manière satisfaisante la réalité. Le coefficient de diffusion ne doit alors plus être considéré comme une propriété physique intrinsèque, mais comme une variable du problème, fonction de la composition. Par analogie, il en va de même de la viscosité dans le cas de fluides non-newtoniens.

On doit alors faire appel à la loi de FICK généralisée voire à la loi de STEPHAN-MAXWELL, dont la présentation sort totalement du cadre de ce support d'enseignement.

Ainsi l'expression de la densité de flux de matière vectorielle par diffusion est donnée par la première loi de FICK :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \overrightarrow{\text{grad}} C_A$$

Le bilan de matière en transfert de matière par diffusion seule est également appelé seconde loi de FICK :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 c}{dy^2}$$

I.4 Coefficients de diffusion

La diffusivité massique D est une mesure de la mobilité d'un soluté dans un solvant. La diffusivité massique est l'équivalent de la diffusivité thermique des problèmes de transfert de chaleur et la diffusivité de l'impulsion (c'est-à-dire la viscosité cinématique) du transfert d'impulsion. Pour la diffusion d'un soluté à travers un fluide (ou une phase continue), le coefficient de diffusion dépend de la température, du type de fluide et de sa viscosité, et de la concentration de soluté en solution. Les diffusivités dans les liquides et les gaz augmentent généralement avec la température. A pression atmosphérique, la diffusivité (D) dans un gaz dépend de la température absolue comme suit: $D = f(T^b)$ où la valeur b varie entre 1,66 et 2,00. Les diffusivités en phase liquide sont peu affectées par la pression, mais dans les gaz, les diffusivités diminuent approximativement linéairement lorsque la pression augmente. En règle générale, les diffusivités en phase liquide sont beaucoup plus faibles par rapport à celles des gaz.

Lorsqu'un fluide est confiné dans un solide poreux, les effets des parois des pores et de la tortuosité réduisent la valeur de diffusivité par rapport à celle du fluide non confiné.

La diffusion dans des solides homogènes se produit extrêmement lentement. À titre indicatif, le tableau répertorie les amplitudes typiques des valeurs de diffusivité pour un soluté diffusant dans diverses phases continues. Un composant A peut diffuser dans une phase continue du même composant (c'est-à-dire la diffusion en soi), ou d'un composant différent B. L'auto-diffusivité, D_{AA} , se réfère à la diffusion d'un composant en lui-même. Lorsque les composants A et B ont des propriétés moléculaires similaires (masse molaire, polarité), les coefficients d'autodiffusion de A et B sont approximativement égaux à la diffusivité mutuelle, D_{AB} . De plus, si A et B sont respectivement les composants les plus mobiles et les moins mobiles, alors la diffusivité mutuelle D_{AB} tend à avoir une valeur entre les limites supérieure et inférieure de D_{AA} et D_{BB} .

Tableau I.3 Magnitude typique de la diffusivité dans différentes phases

Phase continue	Diffusivité (m ² /s)
Gaz (pression atmosphérique)	10 ⁻⁵
Liquide	10 ⁻⁹
Liquide contenu dans une matrice solide	10 ⁻¹⁰
Polymères	10 ⁻¹²
Solide	10 ⁻¹⁴

Les coefficients de diffusion des combinaisons soluté-solvant courantes sont disponibles dans les manuels, tableaux et des données typiques. Des méthodes de mesure des coefficients de diffusion ont été décrites par Geankoplis et Pratt. Lorsque les coefficients de diffusion ne sont pas disponibles, ils peuvent être estimés comme indiqué ci-après.

Tableau I.4 Diffusivités de certains solutés courants dans les liquides dilués

Solute	Solvant	Temperature (°C)	D (× 10 ⁹ m ² /s)
acetic acid	water	25	1.26
acetic acid	benzene	25	2.09
acetone	water	25	1.28
benzoic acid	water	25	1.21
carbon dioxide	water	20	1.50
carbon dioxide	water	25	2.00
chloroform	benzene	20	2.11
chloroform	ethanol	20	1.23
ethanol	water	25	1.24
glucose	water	20	0.60
glycerol	water	20	0.83
methanol	water	15	1.26
nitrogen	water	20	1.64
oxygen	water	20	1.80
oxygen	water	25	2.41
phenol	water	20	0.84
phenol	ethanol	20	0.80
sodium chloride	water	20	1.35
sucrose	water	20	0.45
urea	water	25	1.38
water	ethanol	25	1.13

Tableau I.5 Diffusivités de certaines grosses molécules (protéines globulaires) dans des solutions aqueuses diluées

Protein	Molecular weight (kg/kmol)	Temperature (°C)	D ($\times 10^{11}$ m ² /s)
bovine serum albumin	67,500	25	6.81
urease	482,700	25	4.01
human serum albumin	72,300	20	5.93
human fibrinogen	339,700	20	1.98

I.4.1 Diffusivité dans les solvants, les solutions polymères et les gels

La diffusivité d'un petit soluté A diffusant dans un liquide dilué B peut être estimée à l'aide de l'équation de Wilke-Chang,

$$D_{AB} = 1.173 \cdot 10^{-16} \frac{(\varepsilon M_B)^{0.5} T}{\mu_B V_A^{0.6}}$$

Où M_B et μ_B sont respectivement le poids moléculaire et la viscosité du solvant; T est la température absolue, V_A est le volume molaire du soluté à son point d'ébullition et ε est le paramètre d'association (une mesure des interactions polaires entre les molécules) du solvant. Les paramètres d'association de certains solvants courants sont indiqués dans le tableau. Les volumes molaires sont donnés dans des manuels ou, pour les solutés organiques, ils sont facilement calculés par la méthode de contribution de groupe (2, 3). L'équation 1 convient aux petits solutés avec $V_A < 0,500$ m³ / kmol. Lorsque les volumes molaires sont plus grands, comme pour les protéines globulaires, l'équation de Stokes – Einstein peut être utilisée pour estimer les diffusivités;

$$D_{AB} = \frac{9.96 \cdot 10^{-16} T}{\mu_B V_A^{1/3}}$$

Les plus grosses molécules diffusent plus lentement que les petites. Par exemple, les diffusivités des protéines globulaires (tableau) sont beaucoup plus petites que celles des solutés énumérés dans le tableau.

Tableau I.6 Paramètres d'association pour certains solvants

Solvent	Association parameter, χ
water	2.6 ^b
methanol	1.9
ethanol	1.5
propanol	1.2
benzene	1.0
ether	1.0
heptane	1.0
other unassociated solvents	1.0

Les petits solutés tels que le sucre ou l'oxygène diffusant dans des solutions de polymères se déplacent plus lentement que dans l'eau. Le coefficient de diffusion D_{AP} d'un petit soluté dans une solution d'une protéine globulaire peut être approximé comme suit :

$$D_{AP} = D_A(1 - 1.81 \cdot 10^{-3} C)$$

Où D_A est la diffusivité du soluté dans l'eau et C (kg / m^3) est la concentration de protéines en solution. L'équation précédente ne convient que lorsque le soluté diffusant ne s'associe pas à la molécule de protéine. Lorsqu'un soluté s'associe à la protéine, une partie de la diffusivité observée du soluté est due à la diffusion des molécules protéiques et une partie est due à la diffusion du soluté non associé.

Les petites molécules diffusant à travers les gels tels que l'agar, la gélatine et l'alginate, diffusent plus lentement que dans l'eau. Le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'agent gélifiant; cependant, dans les gels typiquement formulés, les diffusivités ne sont que de 20 à 50% inférieures à celles de l'eau. Les sels inorganiques et les électrolytes qui se dissocient dans l'eau se diffusent en fait sous forme de «molécules» en l'absence de champs électriques. Les diffusivités des électrolytes peuvent être estimées à l'aide des méthodes discutées par Pratt et Knudsen et al.

I.4.2 Corrélation empirique pour le calcul de la diffusivité du liquide:

L'équation développée par Wilke et Chang (1955), donnée ci-dessous, peut être utilisée pour prédire les diffusivités de diffusivité liquide de solutions diluées de non-électrolytes. L'équation de Wilke-Chang donne des prédictions satisfaisantes pour la diffusivité des composés organiques dans l'eau mais pas pour l'eau dans les solvants organiques.

$$D_{AB} = \frac{1.173 \cdot 10^{-16} (\theta_B M_B)^{0.5} T}{\mu V_A^{0.6}}$$

Où:

D_{AB} : est la diffusivité du soluté (A) dans le solvant (B), m^2 / s .

T : est la température absolue, K .

M_B : est le poids moléculaire du solvant.

μ : est la viscosité de la solution, ($\text{N s} / \text{m}^2$).

V_A : est le volume molaire du soluté à son point d'ébullition, m^3 / kmol . Les valeurs des molécules simples sont données dans le tableau 10.4. Pour les molécules plus complexes, l' V_A est calculée par sommation du volume atomique et d'autres contributions données dans le

tableau 8.6. Il convient de noter que pour l'eau, une valeur de $0,0756 \text{ m}^3 / \text{kmol}$ doit être utilisée.

Φ_B : est le facteur d'association pour le solvant (2,26 pour l'eau, 1,9 pour le méthanol, 1,5 pour l'éthanol et 1,0 pour les solvants non associés tels que les hydrocarbures et les éthers).

Table 8.6. Structural contributions to molar volumes, m^3/kmol (Gambil, 1958)

Molecular volumes							
Air	0.0299	CO ₂	0.0340	H ₂ S	0.0329	NO	0.0236
Br ₂	0.0532	COS	0.0515	I ₂	0.0715	N ₂ O	0.0364
Cl ₂	0.0484	H ₂	0.0143	N ₂	0.0312	O ₂	0.0256
CO	0.0307	H ₂ O	0.0189	NH ₃	0.0258	SO ₂	0.0448
Atomic volumes							
As	0.0305	F	0.0087	P	0.0270	Sn	0.0423
Bi	0.0480	Ge	0.0345	Pb	0.0480	Ti	0.0357
Br	0.0270	H	0.0037	S	0.0256	V	0.0320
C	0.0148	Hg	0.0190	Sb	0.0342	Zn	0.0204
Cr	0.0274	I	0.037	Si	0.0320		

Cl, terminal, as in RCl	0.0216	in higher esters, ethers	0.0110
medial, as in R—CHCl—R	0.0246	in acids	0.0120
Nitrogen, double-bonded	0.0156	in union with S, P, N	0.0083
triply bonded, as in nitriles	0.0162	three-membered ring	-0.0060
in primary amines, RNH ₂	0.0105	four-membered ring	-0.0085
in secondary amines, R ₂ NH	0.012	five-membered ring	-0.0115
in tertiary amines, R ₃ N	0.0108	six-membered ring as in benzene, cyclohexane, pyridine	-0.0150
Oxygen, except as noted below	0.0074		
in methyl esters	0.0091	Naphthalene ring	-0.0300
in methyl ethers	0.0099	Anthracene ring	-0.0475

I.4.3 Coefficients de diffusion binaires en phase gazeuse

Comme indiqué dans la section précédente, les flux de diffusion dans un système binaire peuvent être décrits par les équations suivantes:

$$J_A^* = C_i(v_i - v^*) = -CD_{AB} \left(\frac{\partial x_A}{\partial y} \right)$$

$$J_A = \rho\omega_i(v_A - v) = -\rho D_{AB} \left(\frac{\delta\omega_A}{\delta y} \right)$$

Où D_{AB} est le coefficient de diffusion binaire du composant A au composant B.

J. O. Hirschfelder et al. ont dérivé l'équation théorique suivante pour les coefficients de diffusion binaires à partir de la théorie cinétique des gaz:

$$D_{AB} = \frac{1.858 \cdot 10^{-7} T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{\left(\frac{P}{101325} \right) \sigma_{AB}^2 (T_D^*) \Omega} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$$

$$\frac{k}{\varepsilon_{AB}} = \sqrt{\left(\frac{k}{\varepsilon_A} \right) \left(\frac{k}{\varepsilon_B} \right)}$$

$$T_D^* = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$$

Ici, M_A et M_B sont les poids moléculaires des composants A et B, respectivement, P est la pression [Pa], σ_A et σ_B sont les diamètres de collision des composants A et B [Å], ε_A/k [K] et ε_B/k [K] sont les énergies caractéristiques des composants A et B, respectivement, divisées par la constante de Boltzmann k , et $\Omega(TD^*)$ [-] est l'intégrale de collision, dont les détails peuvent être trouvés ailleurs

I.4.3.1 Coefficients de diffusion à plusieurs composants en phase gazeuse

Selon la théorie cinétique des gaz, les flux de diffusion dans un système à N composants peuvent être exprimés par les équations suivantes:

$$J_1^* = D_{11}\nabla x_1 + D_{12}\nabla x_2 + D_{13}\nabla x_3 + \dots + D_{1N}\nabla x_N$$

$$J_2^* = D_{21}\nabla x_1 + D_{22}\nabla x_2 + D_{23}\nabla x_3 + \dots + D_{2N}\nabla x_N$$

$$J_3^* = D_{31}\nabla x_1 + D_{32}\nabla x_2 + D_{33}\nabla x_3 + \dots + D_{3N}\nabla x_N$$

.....

$$J_N^* = D_{N1}\nabla x_1 + D_{N2}\nabla x_2 + D_{N3}\nabla x_3 + \dots + D_{NN}\nabla x_N$$

Ici, J_i^* est le flux diffusion molaire du composant i [$\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], ∇x_i est le gradient de fraction molaire du composant i , et les coefficients, $D_{11}, D_{12}, \dots, D_{NN}$, sont les coefficients de diffusion multi-composante [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]. Bien que l'équation est théoriquement dérivée de la théorie cinétique des gaz, aucune méthode fiable n'est encore connue pour estimer le coefficient, D_{ij} , et aucune valeur observée de D_{ij} n'est connue, même pas pour le système à plusieurs composants le plus simple, le système ternaire. Ainsi, nous ne pouvons pas utiliser équation précédente pour prédire les valeurs numériques des flux de diffusion

C. R. Wilke a proposé le concept approximatif mais pratiquement important de coefficient de diffusion effectif, qui nous permet d'estimer les taux de diffusion dans des systèmes à plusieurs composants à partir des coefficients de diffusion binaires bien établis. Les expressions pertinentes sont les suivantes:

$$J_A^* = CD_{mA}\nabla x_A$$

$$D_{mA} = \frac{1-y_A}{\frac{y_B}{D_{AB}} + \frac{y_C}{D_{AC}} + \frac{y_D}{D_{AD}} + \dots}$$

où D_{mA} est le coefficient de diffusion effectif du composant A [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] et $D_{AB}, D_{AC}, D_{AD}, \dots$ sont les coefficients de diffusion binaire du composant A à travers les composants B, C et D,

respectivement [$m^2 s^{-1}$]. L'avantage de cette méthode est que l'on peut facilement estimer le flux de diffusion du composant i dans un système multi-composant à partir du seul gradient de concentration du composant i , de la même manière que dans le cas de la diffusion binaire:

$$(\text{Flux de diffusion}) = (\text{Coefficient de diffusion effectif}) (\text{Gradient de concentration})$$

Exemple

Calculez les coefficients de diffusion binaire de la vapeur d'eau dans l'air à 298,15 K et 1 atm.

Solution

Les paramètres suivants sont donnés dans la référence standard:

$$\text{Air} : M_{\text{Air}} = 28.97, \sigma_{\text{Air}} = 3.62 \text{ \AA}, (\varepsilon_{\text{Air}}/k) = 97k$$

$$\text{Vapeur Eau} : M_{\text{eau}} = 18.02, \sigma_{\text{eau}} = 2.65 \text{ \AA}, (\varepsilon_{\text{eau}}/k) = 356k$$

$$\sigma_{AB} = (3.62 + 2.65)/2 = 3.14 \text{ \AA}$$

$$(\varepsilon_{\text{Air}}/k) = (97.365)^{1/2} = 185.8$$

$$T_D^* = (298.5)/(185.8) = 1.604$$

Une estimation de l'intégrale de collision dans ces conditions est donnée par :

$$\Omega(T_D^*) = \frac{1.06036}{(T_D^*)^{0.1561}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T_D^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T_D^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T_D^*)} = 1.167$$

Substitution de cette valeur dans la formule de coefficient de diffusion

$$D_{AB} = \frac{1.858 \cdot 10^{-7} (298.15)^{1.5} \sqrt{\frac{1}{28.97} + \frac{1}{18.02}}}{\left(\frac{101325}{101325}\right) (3.14)^2 (1.167)} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

La valeur observée dans les mêmes conditions est $2.56 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, qui est plus grande d'environ 2% de la valeur estimée

1.4.3.2 Diffusivité dans les gaz et les vapeurs

Dépend de la pression car la pression affecte le libre parcours moyen ou la distance moyenne parcourue par les molécules entre les collisions moléculaires. En outre, le libre parcours moyen λ_m (m) varie avec la température, le poids moléculaire et la viscosité du gaz, comme suit:

$$\lambda_m = \frac{2.3 \mu_G \left(\frac{R_G T}{2 \pi R_G} \right)^{1/2}}{P_G}$$

Dans l'équation, P_G est la pression, R_G est la constante du gaz, μ_G est la viscosité du gaz et M_G est la masse molaire du gaz.

De nombreuses corrélations sont disponibles pour estimer la diffusivité d'un gaz dans un autre, mais aucune corrélation unique n'est satisfaisante pour chaque situation. Pour la diffusion mutuelle de mélanges binaires de gaz non polaires à basse pression, une équation appropriée pour la diffusivité est l'équation de Fuller – Schettler – Giddings, comme suit

$$D_{AB} = \frac{0.0075T^{1.75}(M_A M_B)^{1/2}}{P_G [(\sum V_A)^{1/3} + (\sum V_B)^{1/3}]^2}$$

Dans l'équation, T est la température absolue, M_A et M_B sont les masses molaires de A et B, respectivement, P_G est la pression, V_A et V_B sont les volumes de diffusion (cm^3 / mol) de A et B. Le volume de diffusion d'un composant est estimé en utilisant les volumes de diffusion des atomes de la molécule. Certains volumes de diffusion atomique (cm^3 / mol) sont C : 16,5 ; H : 1,98 ; O : 5,48 ; N : 5,69 ; Cl : 19,5 ; S : 17,0 ; cycle aromatique : 20,2 ; et cycle hétérocyclique : 20,2.

Table 8.5. Special atomic diffusion volumes (Fuller *et al.*, 1966)

Atomic and structural diffusion volume increments			
C	16.5	Cl	19.5*
H	1.98	S	17.0*
O	5.48	Aromatic or hetrocyclic rings	-20.0
N	5.69*		

Diffusion volumes of simple molecules

H ₂	7.07	CO	18.9
D ₂	6.70	CO ₂	26.9
He	2.88	N ₂ O	35.9
N ₂	17.9	NH ₃	14.9
O ₂	16.6	H ₂	12.7
Air	20.1	CCL ₂ F ₂	114.8*
Ne	5.59	SF ₆	69.7*
Ar	16.1	Cl ₂	37.7*
Kr	22.8	Br ₂	67.2*
Xe	37.9*	SO ₂	41.1*

*Value based on only a few data points

Exemple :

Estimer la diffusivité du phénol dans l'éthanol à 20 ° C (293 K). La viscosité de l'éthanol à 20°C est 1.2 mNs/m², Masse moléculaire 46

Selon le tableau le volume molaire est calculé comme suit

Atome	volume	nombre	résultat
C	0.0148	6	0.0888
H	0.0037	6	0.0222
O	0.0074	1	0.0074
-ring	-0.015	1	-0.015
Total			=0.1034 m ³ /kmol

$$D_L = \frac{1.173 \cdot 10^{-13} (1.5.46)^{0.5293}}{1.2 \cdot 0.1034^{0.6}} = 9.28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

La valeur expérimentale est : $1.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

La corrélation de Wilke-Chang est représentée graphiquement dans la figure ci-dessous. Ce chiffre peut être utilisé pour déterminer la constante d'association pour un solvant à partir de valeurs expérimentales pour D_{AB} (DL) dans le solvant. L'équation de Wilke-Chang donne des prédictions satisfaisantes pour la diffusivité des composés organiques dans l'eau mais pas pour l'eau dans les solvants organiques

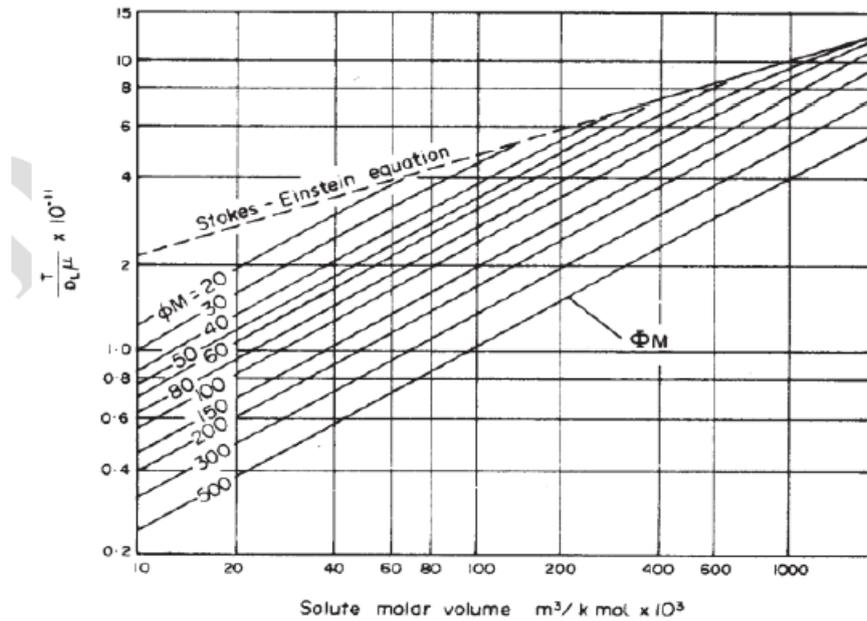


Figure 8.2. The Wilke-Chang correlation

On notera que l'équation de diffusivité est inversement proportionnelle à la pression et varie avec la température absolue portée à la puissance de 1,5. Afin de corriger le coefficient de diffusivité donné dans le tableau précédent, nous utilisons l'équation ci-dessous:

$$\frac{D_{AB1}}{D_{AB2}} = \left(\frac{T_1}{P_1}\right)^{1.5} \left(\frac{P_2}{T_2}\right)$$

Où:

$D_{AB}(1)$ est la diffusivité à T_1 et P_1 donnée dans le tableau (10.2) à 298 K et 101,3 kPa.

$D_{AB}(2)$ est la diffusivité en T_2 et P_2

1.4.4. Coefficient de diffusion dans les solides

La diffusion dans un solide c'est la diffusion d'un liquide ou d'un gaz dans une matrice solide qu'elle soit poreuse ou non.

Solide à structure poreuse : la diffusion dans les solides peut se faire selon trois mécanismes :

1-Diffusion moléculaire

2-Diffusion de Knudsen

3-Diffusion de surface

1-Diffusion moléculaire : la diffusion dans les solides poreux est affectée par la taille et la forme des pores quand la dimension des pores est très importante (lorsque la concentration est relativement élevée le nombre de choc entre les molécules est supérieur au nombre de choc molécule -paroi dans ces conditions la diffusion est de type moléculaire

2-diffusion de Knudsen : quand la probabilité de choc molécule paroi est supérieur au nombre de choc entre molécules (cas de micro pore et faible concentration) la diffusion est de type Knudsen, et le coefficient de transfert est calculé par la formule suivante :

$$D_k = \frac{1}{3} \bar{d}_p \bar{\mu}$$

$\bar{\mu}$: Vitesse quadratique moyenne

\bar{d}_p : Diamètre moyen du pore

$$D_k = \frac{2}{3} \bar{r}_p \left(\frac{8RT}{\pi m} \right)$$

3-diffusion de surface : quand la surface d'un solide est susceptible d'adsorber des molécules j , il existe un gradient de concentration qui se développe, une migration de l'espèce j sur la surface de solide, et appelé diffusion de surface.

1.4.5 Calcul de la diffusivité effective de (A) dans le mélange (D_{Am}):

Soit A l'espèce diffusante par mélange stagnant de B, C, D... .. etc.

$$N_A = -D_{Am} C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A (N_A + N_B + N_C + N_D)$$

Où: D_{Am} est la diffusivité effective de A dans le mélange.

Puisque la couche de diffusion du mélange est stagnante: $N_B = N_C = N_D = 0$

$$N_A = -D_{Am} C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A (N_A)$$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{1-X_A}{D_{Am}} \right) = -\frac{dX_A}{dz}$$

Considérons maintenant le système binaire pour la diffusion de A dans B.

$$N_A = -D_{AB} C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A (N_A + N_B)$$

Puisque la couche de diffusion est stagnante: $N_B = 0$

$$N_A = -D_{AB} C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A (N_A)$$

$$N_A(1 - X_A) = -D_{AB}C_T \frac{dX_A}{dz}$$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{1-X_A}{D_{AB}} \right) = - \frac{dX_A}{dz}$$

Mais : $(1 - X_A) = X_B \longrightarrow -dX_A = dX_B$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{X_B}{D_{AB}} \right) = \frac{dX_A}{dz}$$

De la même manière pour la diffusion de A dans C.

$$N_A = -D_{AC}C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A(N_A + N_C)$$

Puisque la couche de diffusion est stagnante: $N_C = 0$

$$N_A = -D_{AC}C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A(N_A)$$

$$N_A(1 - X_A) = -D_{AC}C_T \frac{dX_A}{dz}$$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{1-X_A}{D_{AC}} \right) = - \frac{dX_A}{dz}$$

Mais : $(1 - X_A) = X_C \longrightarrow -dX_A = dX_C$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{X_C}{D_{AC}} \right) = \frac{dX_C}{dz}$$

De la même manière pour la diffusion de A dans D.

$$N_A = -D_{AD}C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A(N_A + N_D)$$

Puisque la couche de diffusion est stagnante: $N_D = 0$

$$N_A = -D_{AD}C_T \frac{dX_A}{dz} + X_A(N_A)$$

$$N_A(1 - X_A) = -D_{AD}C_T \frac{dX_A}{dz}$$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{1-X_A}{D_{AD}} \right) = - \frac{dX_A}{dz}$$

Mais : $(1 - X_A) = X_D \longrightarrow -dX_A = dX_D$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{X_D}{D_{AD}} \right) = \frac{dX_D}{dz}$$

La sommation des équations :

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{X_B}{D_{AB}} + \frac{X_C}{D_{AC}} + \frac{X_D}{D_{AD}} \right) = \frac{d(X_B+X_C+X_D)}{dz}$$

Mais : $(X_B + X_C + X_D) = 1 - X_A$

$$\frac{d(X_B+X_C+X_D)}{dz} = - \frac{dX_A}{dz}$$

$$\frac{N_A}{C_T} \left(\frac{X_B}{D_{AB}} + \frac{X_C}{D_{AC}} + \frac{X_D}{D_{AD}} \right) = \frac{N_A(1-X_A)}{C_T D_{Am}}$$

$$\left(\frac{X_B}{D_{AB}} + \frac{X_C}{D_{AC}} + \frac{X_D}{D_{AD}} \right) = \frac{(1-X_A)}{D_{Am}}$$

Pour mélange dilué (faible concentration de A) $x_A \rightarrow 0$

$$\left(\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}} + \frac{x_D}{D_{AD}} \right) = \frac{1}{D_{Am}}$$

a- Prédiction des diffusivités

La diffusivité (D_{AB}) pour le transfert d'un composant (A) dans un autre composant (B) peut être calculée empiriquement:

Exemple d'application

Estimer la diffusivité du méthanol dans l'air à pression atmosphérique et à 25 ° C

Solution :

A partir du tableau de volume de diffusion, méthanol contient les éléments suivant :

Eléments	Volume	Nombre	Résultats
C	16.50	1	16.50
H	1.98	4	7.92
O	5.48	1	5.48
Total			=29.90

Le volume de diffusion pour l'air =20.1

Et 1atm=1.013bar, la masse moléculaire de $CH_3OH=32g/mol$ et celle de l'air =29g/mol

$$D_v = \frac{1.013 \cdot 10^{-7} \cdot 2.98^{1.75} \left(\frac{1}{32} + \frac{1}{29} \right)^{\frac{1}{2}}}{1.013 \left[(29.9)^{1/3} + (20.1)^{1/3} \right]^2} = 16.2 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur expérimentale est de $15.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Chapitre II

Diffusion unidimensionnelle stationnaire et quasi-stationnaire

II.1 Bilan de matière et Equation de continuité

Bilan de matière sur le composant A sur dz:

Entrée=sortie bilan massique (régime permanent et pas de réaction)

La quantité massique à évaporer= La quantité massique de vapeur diffusée

$(A \cdot dz) \cdot \rho_L = N_A \cdot A \cdot M_{wt} \cdot dt$

$$N_A = \left(\frac{dz}{dt} \right) \frac{\rho_L}{M_{wt}} \quad (2)$$

Remplacez l'équation (1) par l'équation (2). Obtenir

$$\frac{\rho_L}{M_{wt}} \left(\frac{dz}{dt} \right) = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{Z} \ln \left[\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right]$$

$$\frac{D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{\Delta Z} \ln \left[\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right] \int_0^t dt = \frac{\rho_L}{M_{wt}} \int_{z_1}^{z_2} dz$$

$$D_{AB} = \frac{\rho_L (z_2^2 - z_1^2) RT}{M_{wt} (2t) P_T \ln \left[\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right]}$$

Où:

ρ_L est la densité du liquide (kg / m³).

M_{wt} est le poids moléculaire du liquide.

$$N_A = \frac{D_{AB}}{Z} \left[\frac{C_T}{C_{Bm}} \right] (C_{A1} - C_{A2})$$

Puisque $P_{A2} = RT C_{A2} = 0$

Donc on met : $C_{A1} = C_A$

$$N_A = D_{AB} \frac{C_A}{Z} \left[\frac{C_T}{C_{Bm}} \right]$$

$$\frac{\rho_L}{M_{wt}} \left(\frac{dz}{dt} \right) = D_{AB} \frac{C_A}{Z} \left[\frac{C_T}{C_{Bm}} \right]$$

$$z_2^2 - z_1^2 = \frac{2 M_{wt} \cdot D_{AB} \cdot C_A}{\rho_L} \left[\frac{C_T}{C_{Bm}} \right] t$$

$$(z_2 - z_1)(z_2 + z_1 + 2z_1) = \frac{2 M_{wt} \cdot D_{AB} \cdot C_A}{\rho_L} \left[\frac{C_T}{C_{Bm}} \right] t$$

$$\frac{t}{(z_2 - z_1)} = \frac{\rho_L}{2 M_{wt} D_{AB} C_A} \left[\frac{C_T}{C_{Bm}} \right] (z_2 - z_1) + \frac{\rho_L}{M_{wt} D_{AB} C_A} \left[\frac{C_{Bm}}{C_T} \right] z_1$$

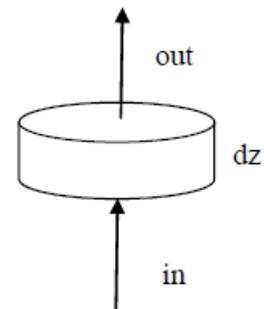
Si on trace $\frac{t}{(z_2 - z_1)}$ en fonction $(z_2 - z_1)$ alors

$$\text{La pente : } (S) = \frac{\rho_L}{2 M_{wt} D_{AB} C_A} \left[\frac{C_{Bm}}{C_T} \right]$$

$$D_{AB} = \frac{\rho_L}{2 M_{wt} \cdot \text{Pente} \cdot C_A} \left[\frac{C_{Bm}}{C_T} \right]$$

Avec : ρ_L : la masse volumique de liquide (Kg/m³)

M_{wt} : La masse molaire de liquide (g/mol)



Exemple

La diffusivité de la vapeur d'un liquide volatil dans l'air peut être commodément déterminée par la méthode de Winkelmann dans laquelle le liquide est contenu dans un tube vertical de diamètre étroit, maintenu à une température constante, et un flux d'air est passé sur le dessus du tube suffisamment rapidement. Pour s'assurer que la pression partielle de la vapeur y reste approximativement nulle. En supposant que la vapeur est transférée de la surface du liquide au flux d'air par diffusion moléculaire seule, calculer la diffusivité de la vapeur de tétrachlorure de carbone dans l'air à 321 K et à la pression atmosphérique à partir des données expérimentales données dans le tableau 10.3.

Table 10.3. Experimental data for diffusivity calculation

Time from commencement of experiment			Liquid level (mm)	Time from commencement of experiment			Liquid level (mm)
(h)	(min)	(ks)		(h)	(min)	(ks)	
0	0	0.0	0.0	32	38	117.5	54.7
0	26	1.6	2.5	46	50	168.6	67.0
3	5	11.1	12.9	55	25	199.7	73.8
7	36	27.4	23.2	80	22	289.3	90.3
22	16	80.2	43.9	106	25	383.1	104.8

La pression de vapeur du tétrachlorure de carbone à 321 K est de $37,6 \text{ kN} / \text{m}^2$ et la densité du liquide est de $1540 \text{ kg} / \text{m}^3$. Le volume moléculaire en kilogramme peut être considéré comme $22,4 \text{ m}^3$.

II.1.1 Rappel sur les opérateurs gradients et divergence d'un vecteur

Le gradient, la divergence et le rotationnel sont les trois principaux opérateurs différentiels linéaires du premier ordre. Cela signifie qu'ils ne font intervenir que des dérivées partielles (ou différentielles) premières des champs, à la différence, par exemple, du laplacien qui fait intervenir des dérivées partielles du second ordre.

On les rencontre en particulier en :

Mécanique des fluides (équations de Navier-Stokes).

Électromagnétisme, où ils permettent d'exprimer les propriétés du champ électromagnétique.

La formulation moderne des équations de Maxwell utilise ces opérateurs.

Ainsi que dans toute la physique mathématique (propagation, diffusion, résistance des matériaux, ...).

II.1.1.1 Opérateurs gradient

En 3 dimensions et coordonnées cartésiennes, le champ de gradients vérifie la formule suivante :

$$\mathbf{gradient} f = \begin{bmatrix} \frac{\delta f}{\delta x} \\ \frac{\delta f}{\delta y} \\ \frac{\delta f}{\delta z} \end{bmatrix}$$

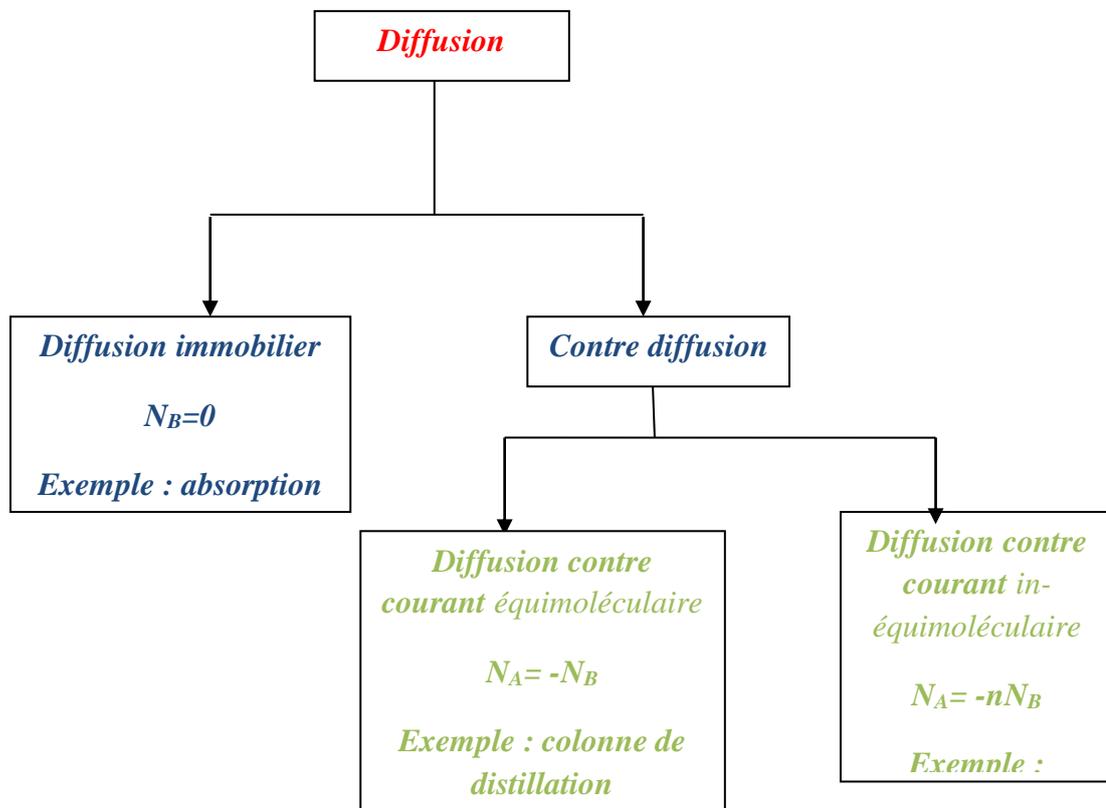
II.1.1.2 Opérateurs divergence

En 3 dimensions et en coordonnées cartésiennes, si F est un tenseur d'ordre 1, alors c'est un vecteur et on peut définir la divergence par la relation :

$$\text{div } F = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

II.1.2 Bilans de la masse totale et partielle sur un élément de volume fixe

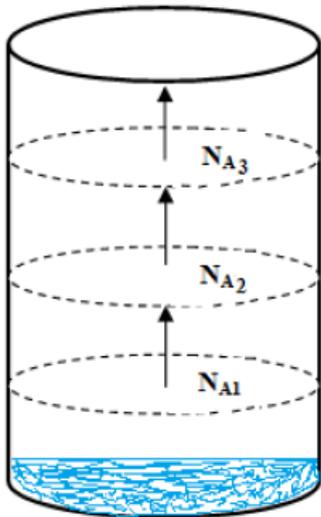
Avant de détailler les bilans de masse totale et partielle il faut passer un coup d'œil sur les différentes formes de diffusion, et ces formes sont présentées dans l'organigramme ci-dessous :



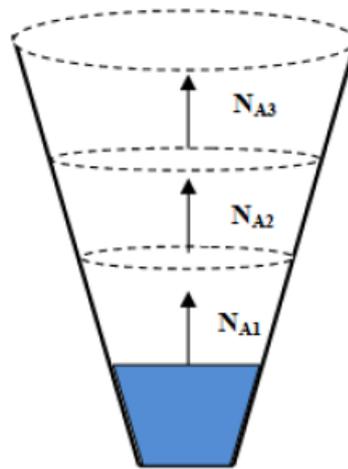
II.1.2 .1 Diffusion à travers une zone de section transversale variable

Le taux molaire (N_A , kmol/s) à travers un système de section transversale variable est constant, tandis que le flux molaire (N_A , kmol/m².s) est variable. Le transfert de masse à travers un cône et une sphère peut être considéré comme un transfert de masse à travers un système de section transversale variable. D'autre part, le transfert à travers un cylindre peut être considéré comme un transfert de masse à travers un système de section transversale constante.

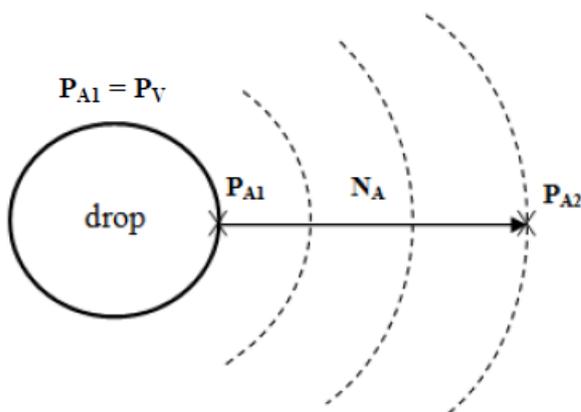
$$N_A = \frac{\text{taux de mole}}{\text{surface}} = \frac{\bar{N}_A}{A} = \frac{\text{mol/s}}{\text{m}^2} = \frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$$



$$N_{A1} = N_{A2} = N_{A3}$$



$$N_{A1} > N_{A2} > N_{A3}$$



II.1.2 .2 Diffusion à travers un corps sphérique

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} (N_A + N_B)$$

$$\frac{\bar{N}_A}{A} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} \left(\frac{\bar{N}_A}{A} + \frac{\bar{N}_B}{A} \right)$$

$$\overline{N}_A = -D_{AB}A \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} (\overline{N}_A + \overline{N}_B)$$

Mais: la surface de la sphère = $A = 4\pi r^2$

$$\overline{N}_A = -D_{AB}4\pi r^2 \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} (\overline{N}_A + \overline{N}_B)$$

Cas (I): Diffusion à travers une couche stagnante ($N_B = 0$)

$$\overline{N}_A = -D_{AB}4\pi r^2 \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} (\overline{N}_A + 0)$$

$$\overline{N}_A(1 - C_A) = -D_{AB}C_T4\pi r^2 \frac{dC_A}{dr}$$

Et par intégration on obtient :

$$\overline{N}_A \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r^2} = -D_{AB}4\pi \text{Ln} \left[\frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right]$$

$$\overline{N}_A = \frac{D_{AB}4\pi}{\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1}} \text{Ln} \left[\frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right]$$

Le plus important est de calculer le taux de transfert de masse pour la surface de la sphère où la surface est constante ($4\pi r_0^2$):

$$N_A A = \frac{4\pi D_{AB}}{\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1}} \text{Ln} \left[\frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right]$$

$$N_A (4\pi r_0^2) = \frac{4\pi D_{AB}}{\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1}} \text{Ln} \left[\frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right]$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_0^2 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1} \right)} \text{Ln} \left[\frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right]$$

Cas (II): contre-diffusion équimoléculaire ($N_B = -N_A$)

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} (N_A + N_B)$$

$$\frac{\overline{N}_A}{A} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} \left(\frac{\overline{N}_A}{A} - \frac{\overline{N}_A}{A} \right)$$

$$\overline{N}_A = -4\pi r^2 D_{AB} \frac{dC_A}{dr}$$

$$\overline{N}_A \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r^2} = -D_{AB}4\pi \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A$$

$$\overline{N}_A = \frac{D_{AB}4\pi}{\left[\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1} \right]} (C_{A1} - C_{A2})$$

Pour le transfert de masse depuis la surface ($A = 4\pi r_0^2$):

$$\overline{N_A} \cdot A = \frac{D_{AB} 4\pi}{\left[\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1} \right]} (C_{A1} - C_{A2})$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_0^2 \left[\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1} \right]} (C_{A1} - C_{A2})$$

Si r est très large $\frac{1}{r_1} = 0$ l'équation devient

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_0} (C_{A1} - C_{A2})$$

Sous forme de pression partielle

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_0 RT} (P_{A1} - P_{A2})$$

Cas (III): Contre-diffusion non in équimoléculaire ($N_B = -n$)

$$N_A = \frac{D_{AB} P_T}{r_0 RT} \frac{1}{(1-n)} \text{Ln} \left[\frac{(P_T - (1-n)P_{A2})}{(P_T - (1-n)P_{A1})} \right]$$

a- Flux molaire de la surface de la sphère

Lorsque le transfert de masse de la surface à une grande distance se compare à la surface de la sphère (r_0):

$r_1 \longrightarrow \infty$ et $C_{A2} = 0$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_0^2 \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\infty} \right)} \text{Ln} \left[\frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right]$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_0} \text{Ln} \left[\frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \right]$$

En fonction de pression partielle

$$N_A = \frac{D_{AB} P_T}{r_0 RT} \text{Ln} \left[\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right]$$

II.1.3. Conditions aux limites et condition initiale

II.1.3 Diffusion à travers une couche stagnante ou immobilier (transfert de masse à travers un deuxième composant stationnaire)

Dans plusieurs processus importants, un composant dans un mélange gazeux sera transporté par rapport à un plan fixe, tel qu'une interface liquide, par exemple, et l'autre ne subira aucun mouvement net. Lors de l'absorption de gaz, un gaz soluble A est transféré à la surface du liquide où il se dissout, tandis que le gaz insoluble B ne subit aucun mouvement net par rapport

à l'interface. De même, lors de l'évaporation à partir d'une surface libre, la vapeur s'éloigne de la surface mais l'air n'a pas de mouvement net. Le processus de transfert de masse donc:

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz} + \frac{P_A}{P_T} (N_A + N_B)$$

Puisque la couche de diffusion est stagnante: $N_B = 0$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz} + \frac{P_A}{P_T} N_A$$

$$N_A \left(1 - \frac{P_A}{P_T}\right) = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz}$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{\left(1 - \frac{P_A}{P_T}\right) dz}$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{dz} \frac{dP_A}{(P_T - P_A)}$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{(Z_2 - Z_1)} \text{Ln} \left[\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right]$$

a- Diffusion contre courant équimoléculaire:

Lorsque les taux de transfert de masse des deux composants sont égaux et opposés, on dit que le processus est celui d'une contre-diffusion équimoléculaire. Un tel processus se produit dans le cas de la boîte avec une cloison mobile. Elle se produit également dans une colonne de distillation lorsque les chaleurs latentes molaires des deux composants sont les mêmes ($\lambda_A = \lambda_B$). En tout point de la colonne, un courant descendant de liquide est mis en contact avec un courant ascendant de vapeur avec lequel il n'est pas en équilibre. Le composant le moins volatil est transféré de la vapeur au liquide et le composant le plus volatil est transféré dans la direction opposée. Si les chaleurs latentes molaires des composants sont égales, la condensation d'une quantité donnée de composant moins volatil libère exactement la quantité de chaleur latente nécessaire pour volatiliser la même quantité molaire du composant plus volatil. Ainsi à l'interface, et par conséquent tout au long des phases liquide et vapeur, une contre-diffusion équimoléculaire a lieu ($N_B = -N_A$).

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz} + \frac{P_A}{P_T} (N_A + N_B)$$

Puisque on a contre-diffusion équimoléculaire: $N_B = -N_A$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz} + \frac{P_A}{P_T} (N_A - N_A)$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz}$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \left(\frac{P_{A2} - P_{A1}}{z_2 - z_1} \right)$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \left(\frac{P_{A1} - P_{A2}}{z_2 - z_1} \right)$$

b- Facteur de dériver:

Pour diffusion immobilier

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{\Delta z} \operatorname{Ln} \left(\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right)$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{\Delta z} \left[\frac{(P_T - P_{A2}) - (P_T - P_{A1})}{(P_T - P_{A2}) - (P_T - P_{A1})} \right] \operatorname{Ln} \left(\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right)$$

De la loi de Dalton des pressions partielles : $P_T = P_A + P_B$

Par définition, P_{Bm} , la moyenne logarithmique de P_{B1} et P_{B2} , est donnée par :

$$\left[\frac{(P_T - P_{A2}) - (P_T - P_{A1})}{\operatorname{Ln} \left(\frac{P_T - P_{A2}}{P_T - P_{A1}} \right)} \right] = \frac{P_{B2} - P_{B1}}{\operatorname{Ln} \left[\frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right]} = P_{Bm}$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{1}{\Delta z} \left[\frac{P_T}{P_{Bm}} \right] (P_{A1} - P_{A2})$$

Où : $\frac{P_T}{P_{Bm}} = 1$ (cela se produit lorsque la concentration du composant A transféré est faible)

Ensuite,

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT} \left(\frac{P_{A1} - P_{A2}}{z_2 - z_1} \right)$$

Ainsi, le flux de masse augmente le taux de transfert de masse d'un facteur P_T/P_{Bm} , connu sous le nom de facteur de dérive.

Diffusion contre courant in équimoléculaire

Lorsque les taux de transfert de masse des deux composants sont inégaux et opposés, on dit que le processus est la diffusion non équimoléculaire, un tel processus se produit dans une réaction chimique.

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz} + \frac{P_A}{P_T} (N_A + N_B)$$

Puisque la diffusion contre courant est in-équimoléculaire:

$$N_B = -n N_A$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz} + \frac{P_A}{P_T} (N_A - nN_A)$$

$$N_A \left(1 - \left[\frac{P_A}{P_T} \right] (1 - n) \right) = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{dP}{dz}$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{dz} \frac{dP_A}{\left(1 - \left[\frac{P_A}{P_T} \right] (1 - n) \right)}$$

$$N_A = \frac{-D_{AB}}{RT} \frac{1}{\Delta Z} \frac{dP_A}{(P_T - P_A [1 - n])}$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{P_T}{\Delta Z} \frac{1}{(1 - n)} \text{Ln} \left[\frac{P_T - (1 - n) P_{A2}}{P_T - (1 - n) P_{A1}} \right]$$

c- Loi de Maxwell pour le transfert de masse à plusieurs composants.

Cet argument peut être appliqué à la diffusion d'un constituant d'un gaz à plusieurs composants. Considérant le transfert du composant A à travers un gaz stationnaire constitué des composants B, C, D, ... etc, si le gradient de pression partiel total peut être considéré comme étant constitué d'une série de termes représentant chacun la contribution du composant individuel des gaz. Le taux de transfert de masse peut être calculé à partir des équations précédentes en utilisant la diffusivité effective de A dans le mélange (D_{Am}).

Cas (II): contre-diffusion équimoléculaire ($N_B = -N_A$)

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} (N_A + N_B)$$

$$\frac{\overline{N_A}}{A} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} + \frac{C_A}{C_T} \left(\frac{\overline{N_A}}{A} - \frac{\overline{N_A}}{A} \right)$$

$$\overline{N_A} = -4\pi r^2 D_{AB} \frac{dC_A}{dr}$$

$$\overline{N_A} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r^2} = -D_{AB} 4\pi \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A$$

$$\overline{N_A} = \frac{D_{AB} 4\pi}{\left[\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1} \right]} (C_{A1} - C_{A2})$$

Pour le transfert de masse depuis la surface ($A = 4\pi r_o^2$):

$$\overline{N_A} \cdot A = \frac{D_{AB} 4\pi}{\left[\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_1} \right]} (C_{A1} - C_{A2})$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_o^2 \left[\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r_1} \right]} (C_{A1} - C_{A2})$$

Si r est très large $\frac{1}{r_1} = 0$ l'équation devient

$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_o} (C_{A1} - C_{A2})$$

Sous forme de pression partielle

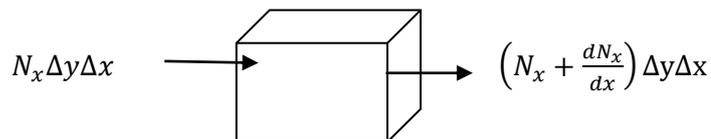
$$N_A = \frac{D_{AB}}{r_o RT} (P_{A1} - P_{A2})$$

Cas (III): Contre-diffusion non in équimoléculaire ($N_B = -n$)

$$N_A = \frac{D_{AB} P_T}{r_o RT} \frac{1}{(1-n)} \ln \frac{(P_T - (1-n)P_{A2})}{(P_T - (1-n)P_{A1})}$$

II.3 Transfert diffusif avec réaction chimique homogène et hétérogène.

II.3.1 Principe de conservation de masse



R : est le taux de production (vitesse de réaction)

Entrée- Sortie+ Réaction = Accumulation

La différence de débit d'entrée et celui de sortie

$$-\frac{dN_x}{dx} \Delta y \Delta x \Delta z - \frac{dN_y}{dy} \Delta y \Delta x \Delta z - \frac{dN_z}{dz} \Delta y \Delta x \Delta z + R \Delta y \Delta x \Delta z = \frac{dC}{dt} \Delta y \Delta x \Delta z$$

$$\frac{dN_x}{dx} + \frac{dN_y}{dy} + \frac{dN_z}{dz} + \frac{dC}{dt} = R$$

$$\nabla N + \frac{dC}{dt} = R$$

Et puisque le flux $N = J + T$ et $J = D \cdot \text{grad } C = D \nabla C$, donc l'équation devient :

$$\nabla(T + D \nabla C) + \frac{dC}{dt} = R$$

$$\nabla T + D\nabla^2 C + \frac{dC}{dt} = R \text{ equation de diffusion convective}$$

Cas particulier

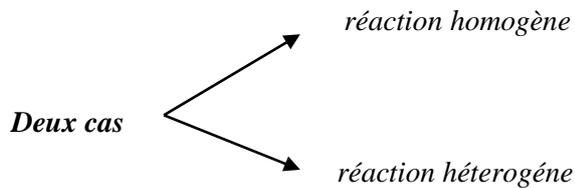
régime permanent : $\nabla T + D\nabla^2 C = R$

pas de réaction chimique $\nabla T + D\nabla^2 C = 0$

calcul de concentration

pour un régime permanent et pas de réaction chimique la variation de la concentration et cela pour les solution très diluer

II.3.2 Diffusion moléculaire avec réaction chimique

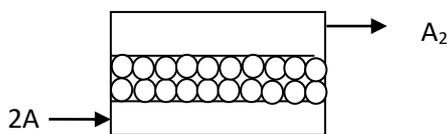


1- Réaction hétérogène

Dans ce cas la réaction chimique se produit au niveau des frontières du système, à la surface du catalyseur, le taux de production n'apparaît pas dans l'équation de bilan mais plutôt comme condition au frontière pour trouver les bornes de l'intégrale, c'est-à-dire au niveau de la surface catalytique sur la quelle se produit la réaction

Exemple :

Soit la réaction chimique



Supposant que le catalyseur est entouré par un film gazeux d'épaisseur δ stagnante à travers le quel A doit diffuser pour arriver à la surface catalytique ou à lieu la réaction hétérogène de production A_2 qui à son tour contre diffuse à travers le film vrs l'écoulement principale de A et A_2 de composition connu.

La conversion de A en A_2 peut être soit instantanée et irréversible soit lente.

-Réaction instantanée et irréversible

Bilan :

$$-div N_A + R_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Pas de réaction chimique dans le film gazeux, et régime permanent

$$-div N_A = 0$$

Supposant que la diffusion est unidirectionnel

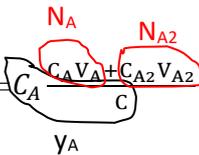
$$\frac{dN_A}{dz} = 0 \text{ qui implique que } N_A = \text{cst}$$

D'autre part :

$$N_A = J_A + T_A =$$

$$J_A = -D_{AA2} C \frac{dy_A}{dz}$$

Et

$$T_A = C_A V_A + C_{A2} V_{A2}$$


$$T_A = y_A(N_A + N_{A2})$$

D'après la réaction le flux de transfert $N_A = -2N_{A2}$

$$T_A = y_A(N_A - N_A/2) = y_A N_A / 2$$

Remplaçant T_A dans l'équation de N_A devient :

$$N_A \left(1 - \frac{y_A}{2}\right) = -D_{AA2} C \frac{dy_A}{dz}$$

Par séparation des variable et intégration l'équation devient

$$N_A \int_0^z dz = -D_{AA2} C \int_0^{y_A} \frac{dy_A}{\left(1 - \frac{y_A}{2}\right)}$$

A $z=0$ la fraction $y_A=0$ car la réaction est instantanée

$$N_A z = 2D_{AA2} C \cdot \text{Ln} \left(1 - \frac{y_A}{2}\right)$$

$$N_A = \frac{2D_{AA2} C}{z} \text{Ln} \left(1 - \frac{y_A}{2}\right)$$

Pour $z = \delta$ la fraction $y_A = y_{A0}$

$$N_A = \frac{2D_{AA2} C}{\delta} \text{Ln} \left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)$$

La division des deux équations :

$$\frac{z}{\delta} = \frac{\text{Ln} \left(1 - \frac{y_A}{2}\right)}{\text{Ln} \left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)}$$

$$\left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right) = \left(1 - \frac{y_A}{2}\right)^{z/\delta}$$

$$y_A = 2 \left[1 - \left(1 - \frac{y_{A0}}{2}\right)^{z/\delta}\right]$$

Cette formule donne le profil de la concentration dans le film gazeux d'épaisseur δ , $y=f(z)$

b-réaction hétérogène lente

Dans le cas d'une réaction chimique hétérogène de A qui donne de A₂ sur une surface de catalyseur est lente et de cinétique de 1^{er} ordre.



$$R = k \cdot C$$

Bilan :

$$-div N_A + R_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Pas de réaction chimique gazeux, et régime permanent

$$-div N_A = 0$$

Supposant que la diffusion est unidirectionnel

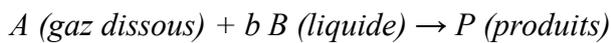
$$\frac{dN_A}{dz} = 0 \text{ qui implique que } N_A = \text{cst}$$

Les memes étapes de calcul on trouve :

$$N_A = \frac{2D_{AA_2}C}{z} \ln \left(\frac{1 - \frac{y_{A0}}{2}}{1 - \frac{y_{Az}}{2}} \right)$$

2- Diffusion moléculaire avec réaction chimique homogène

Dans cette étude, seul un «point» dans un réacteur sera considéré, par exemple, un volume dV à une certaine hauteur dans une colonne garnie, avec des concentrations uniformes dans une section transversale. Pour arriver à (C_{AL}) et (C_{BL}) à ce point dans le réacteur, il faut tenir compte un examen typique du fonctionnement de réacteur complet. Lorsque la vitesse de réaction ne peut pas être négligée par rapport au transfert de masse, la quantité de réaction dans le film doit être expliquée de manière explicite. Soit A le composant de la phase gazeuse réagissant avec un composant non volatil B dans la phase liquide et laissant le film être isotherme. La réaction considérée comme:



Considérez la phase liquide le système d'étude. Comme les gradients de concentration sont limités au film, un bilan massique sur A dans une tranche d'épaisseur dx et une section transversale unitaire dans le film liquide est établi. Puisque la théorie des deux films implique un état stable, l'équilibre peut être écrit :

$$D_{AL} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = R_A$$

Et pour B :

$$D_{BL} \frac{d^2 C_B}{dx^2} = b R_B$$

Et $R = f(C_A, C_B, T)$

Application des conditions aux limites

$$X=0 \longrightarrow C_A = C_{ALi} \text{ et } C_B = C_{BLi}$$

$$X=e \longrightarrow C_A=C_{AL} \text{ et } C_B=C_{BL}$$

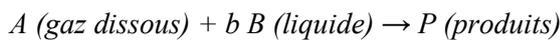
Où : C_{AL} : Concentration au sein du liquide des espèces n'ayant pas réagi.

La vitesse global du phénomène, tel que vu à partir de l'interface, suit alors de l'application de la loi de Fick:

$$N_A = -D_{AL} \frac{dC_A}{dx}$$

a- Transfert de matière en présence d'une réaction chimique irréversible de 1^{er} ordre

Considérons le cas d'un gaz A qui est absorbé par le liquide où il réagit avec un réactif B dissous selon la stœchiométrie suivante :



Dans le cadre du modèle du film, les profils de concentration dans le film ne sont plus linéaires du fait de la réaction chimique.

Considérons les hypothèses suivantes :

- à l'interface les concentrations sont à l'équilibre, $C_{AGi} = HeC_{ALi}$;
- solutions considérées diluées ;
- régime permanent dans le film et au sein du liquide ;
- D_{AL} coefficient de diffusion de A dans la phase liquide ;
- sein du liquide considéré comme parfaitement mélangé (localement);
- C_{AL} concentration de A dans la phase liquide

Bilan matière sur A dans le film liquide :

Dans ces conditions, les bilans de matière sur une tranche différentielle de film de transfert (qui traduisent la compétition entre la diffusion des corps A et B et leur consommation par réaction chimique) conduisent à l'équation différentielle suivante :

$$D_{AL} \frac{d^2 C_A}{dx^2} - K_1 \cdot C_A = 0 \longrightarrow \frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{K_1}{D_{AL}} \cdot C_A = 0$$

L'équation précédente est de la forme $y-b^2y=0$

Solution générale de l'équation :

$$C_A = I_1 \cdot e^{-\beta x} + I_2 \cdot e^{\beta x}$$

$$\text{Avec } \beta = \sqrt{\frac{K_1}{D_{AL}}}$$

K_1 Constante de vitesse

Conditions aux limites : À l'interface : $x = 0$, $C_A = C_{ALi}$ Et au sein du liquide : $x = e$, $C_A = C_{AL}$

Solution : $I_1 + I_2 = C_{ALi}$

Calcul des densités de flux de matière

A l'interface gaz-liquide $N_{A, x=0}$ et à la transition film-solution $N_{A, x=e}$

$$-\frac{N_A}{D_{AL}} = \frac{dC_A}{dx} = -\beta \cdot I_1 \cdot e^{-\beta x} + \beta \cdot I_2 \cdot e^{\beta x}$$

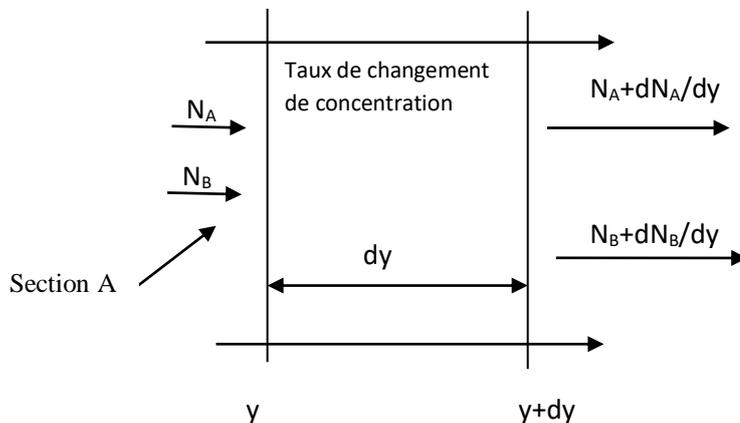
Chapitre III

Transfert Diffusif Transitoire

III.1 Transfert diffusif transitoire : 2^{ème} loi de Fick;

III.1.1 Diffusion à l'état transitoire

Considérant un élément de gaz de section A et d'épaisseur δy dans le sens du transfert de masse dans lequel les concentrations C_A et C_B des composants A et B sont fonction à la fois de la position y et du temps t (voir figure ci-dessous), alors si le flux de transfert de masse est composé de deux composantes, l'une attribuable à la diffusion selon la loi de Fick et l'autre à une vitesse d'écoulement en vrac u_f , les flux de A et B à une distance y de l'origine peuvent être pris comme N_A et N_B , respectivement. Celles-ci augmenteront à $N_A + (dN_A / dy) \delta y$ et $N_B + (dN_B / dy) \delta y$ à une distance $y + \delta y$ de l'origine.



Pour A:

Nombre de mole à l'entrée – nombre de mole à la sortie = taux d'échange de concentration * élément de volume

$$\left\{ -D \frac{dC_A}{dy} + u_F C_A \right\} A - \left\{ -D \frac{dC_A}{dy} + u_F C_A + \frac{d}{dy} \left[-D \frac{dC_A}{dy} + u_F C_A \right] \delta y \right\} A = \frac{dC_A}{dt} (\delta y - A)$$

A simplifier

$$\frac{dC_A}{dt} = D \frac{d^2 C_A}{dy^2} - \frac{d(u_F C_A)}{dy}$$

Pour le composé B :

$$\frac{dC_B}{dt} = D \frac{d^2 C_B}{dy^2} - \frac{d(u_F C_B)}{dy}$$

La somme des deux donne :

$$\frac{d(C_A + C_B)}{dt} = D \frac{d^2 (C_A + C_B)}{dy^2} - \frac{d(u_F [C_A + C_B])}{dy}$$

Puisque pour un gaz parfait : $C_A + C_B = C_T$

En remplaçant dans l'équation précédente on obtient :

$$0 = 0 - \frac{d(u_F C_T)}{dy}$$

$$\text{Donc : } \frac{du_F}{dy} = 0$$

Qui explique que u_F est indépendant de y , donc l'équation devient

$$\frac{dC_A}{dt} = D \frac{d^2 C_A}{dy^2} - u_F \frac{dC_A}{dy}$$

Pour une contre diffusion équimolaire $u_F = 0$ l'équation précédente devient

$$\frac{dC_A}{dt} = D \frac{d^2 C_A}{dy^2}$$

Deuxième loi de Fick pour la diffusion en régime instable dans une seule direction.

Cette équation peut être résolue pour un certain nombre de conditions aux limites importantes.

Pour le cas tridimensionnel plus général où les gradients de concentration changent dans les directions x , y et z , ces changements doivent être ajoutés pour donner:

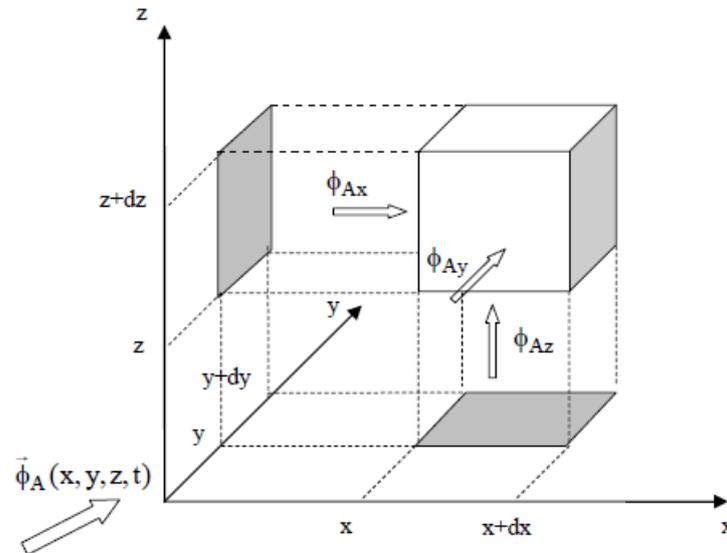
$$\frac{dC_A}{dt} = D \left[\frac{d^2 C_A}{dx^2} + \frac{d^2 C_A}{dy^2} + \frac{d^2 C_A}{dz^2} \right]$$

Deuxième loi de Fick pour la diffusion en régime instable dans trois directions

III.2 Problèmes à source instantanée (quantité de matière diffusante limitée)

Dans cette partie l'étude de transfert de masse sera réalisée dans un réacteur chimique ouvert.

Le but est de retrouver l'équation de conservation de la masse pour un constituant d'un mélange dans le réacteur, en utilisant un volume infinitésimal $dx \cdot dy \cdot dz$



Considérons un volume élémentaire de contrôle ($dx.dy.dz$) à l'intérieur d'un réacteur chimique ouvert et écrivons le bilan massique d'un constituant A à l'intérieur de ce volume:

Débit de A entrant - Débit de A sortant + débit de A produit = Débit de A Accumuler

Le volume élémentaire étant imaginaire, ses frontières peuvent être traversées par la matière.

A cet effet, pour les débits entrant et sortant, on doit tenir compte des 3 directions.

Débit de A entrant:

$$N_{Ax}(x, y, z, t)dydz + N_{Ay}(x, y, z, t)dxdz + N_{Az}(x, y, z, t)dxdy$$

Débit de A sortant:

$$N_{Ax}(x + dx, y, z, t)dydz + N_{Ay}(x, y + dy, z, t)dxdz + N_{Az}(x, y, z + dz, t)dxdy$$

Débit de A produit:

$$dR_A = r_A dx dy dz \quad (r_A \text{ étant le débit volumique de A produit par réaction chimique})$$

Débit de A accumulé

$$\frac{\partial}{\partial t} (dm_A) = \frac{\partial}{\partial t} (\bar{C}_A dx dy dz) = \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} dx dy dz$$

(débit de A entrant) – (débit de A sortant) =

$$(N_{Ax}(x + dx) - N_{Ax}(x))dydz + (N_{Ay}(y + dy) - N_{Ay}(y))dxdz + (N_{Az}(z + dz) - N_{Az}(z))dxdy$$

En utilisant un développement limité et en négligeant les termes de second ordre et plus, on obtient :

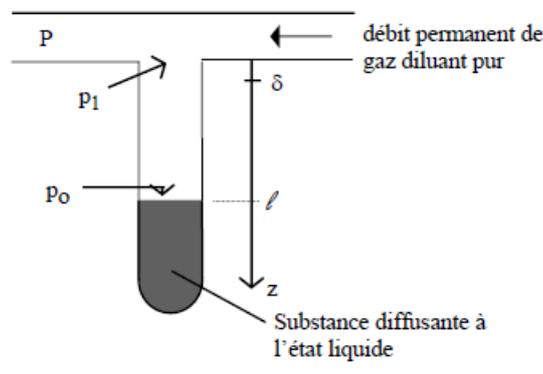
$$-\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} dx dy dz - \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} dx dy dz - \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} dx dy dz = -\left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z}\right) dx dy dz$$

Le bilan après division de l'expression par $dx dy dz$ devient :

$$-\left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z}\right) + r_A = \frac{\bar{C}_A}{\partial t}$$

III.3 Problèmes à source continue (condition aux limites fixe, apprendre à poser un problème avec son équation adaptée et ses conditions initiales et aux limites).

La diffusivité d'un gaz (vapeur) dans un autre peut être mesurée à l'aide de la cellule de STEPHAN représentée ci-dessous dans un bain thermostaté.



La branche supérieure est parcourue par un débit constant, sous une pression totale P , de gaz diluant pur. L'abaissement du niveau liquide de la substance diffusante est repéré, en fonction du temps, au cathétomètre.

Il existe donc un terme de convection de bas en haut qui compense le terme de diffusion.

Le gaz B est donc stagnant ($N_A=0$)

La diffusion étant unidirectionnelle, on aura

$$N_A = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ N_A \end{bmatrix} \quad \text{grad } y_A = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial y_A / \partial z \end{bmatrix}$$

Suivant z , on a donc :

$$y_A = y_A N_A - CD_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z}$$

Comme le régime est, en plus, quasi-stationnaire $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ on aura $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{d}{dz}$

D'où la première équation devient :

$$N_A(1 - y_A) = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} \rightarrow N_A dz = -CD_{AB} \frac{dy_A}{1 - y_A}$$

En intégrant dans la zone de diffusion, on obtient :

$$\int_{\delta}^l N_A dz = - \int_{y_{A1}}^{y_{A0}} CD_{AB} \frac{dy_A}{1 - y_A}$$

La pression totale et la température étant constantes, C et D_{AB} sont constants ($C=P/RT$).

Par ailleurs, l'équation de conservation de A s'écrit :

$$\text{div } N_A - r_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$$

Avec :

$$\begin{cases} r_A = 0 \text{ (pas de production)} \\ \frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \text{ (régime quasi - stationnaire)} \end{cases}$$

On obtient :

$$\text{div } N_A = \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = \frac{dN_A}{dz} = 0 \rightarrow N_A = \text{Constante}$$

L'équation précédente devient

$$N_A \int_{\delta}^l dz = -CD_{AB} \int_{y_{A1}}^{y_{A0}} \frac{dy_A}{1 - y_A} \rightarrow N_A(l - \delta) = CD_{AB} \text{Log} \frac{1 - y_{A0}}{1 - y_{A1}}$$

En utilisant les pressions, on obtient :

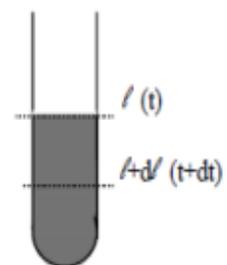
$$\text{Avec : } y_{A0} = \frac{P_0}{P}, y_{A1} = \frac{P_1}{P}$$

$$N_A = \frac{PD_{AB}}{RT(l - \delta)} \text{Log} \frac{P - P_0}{P - P_1} \quad \text{Équation de STEPHAN}$$

- Ecrivons le bilan de matière à la surface du liquide entre l'instant t et l'instant $t+dt$
la quantité de A liquide = la quantité de A vapeur
qui a disparu pendant dt qui a diffusé pendant dt

soit :

$$dN_{AL} = C_{AL} dV = \frac{1}{v_1} S dl = -N_A S dt$$



CA : concentration de A à l'état liquide

S : section du tube

Dans l'expression du flux, tout est constant dans le temps sauf l qui varie lentement. On peut donc écrire :

$$N_A = \frac{K}{l-\delta} \quad K \text{ est une constante}$$

L'équation devient

$$\frac{1}{v_1} dl = \frac{K}{l-\delta} dt \rightarrow (l-\delta)dl = -Kv_1 dt$$

On intègre entre l'instant initial et l'instant final :

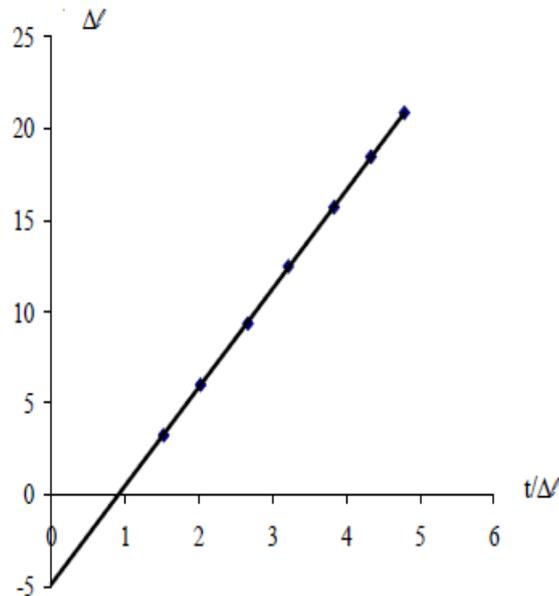
$$\int_{l_0}^l (l-\delta)dl = -Kv_1 \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{2}((l-\delta)^2 - (l_0-\delta)^2) = -Kv_1 t$$

$$(l-\delta+l_0-\delta)(l-\delta-l_0+\delta) = -2Kv_1 t \rightarrow (l+l_0-2\delta)(l-l_0) = -2Kv_1 t$$

$$(l+l_0-2\delta+l_0-l_0)(\Delta l) = -2Kv_1 t \rightarrow (\Delta l + 2l_0 - 2\delta)(\Delta l) = -2Kv_1 t$$

$$\Delta l = -2Kv_1 \frac{t}{\Delta l} - 2(l_0 - \delta)$$

On obtient donc une droite $\Delta l = f(t/\Delta l)$ de pente $(-2Kv_1)$ et d'ordonnée à l'origine $(-2(l_0-\delta))$



La figure ci-dessus représente la courbe expérimentale qui est une droite. L'exploitation de cette droite donne :

La pente $(-2Kv_1) = a = 5.4 \text{ cm}^2/\text{h}$ et $(-2(l_0 - \delta)) = b = -4.9 \text{ cm}$

$$a = (-2Kv_1) = -\frac{2PD_{AB}v_1}{RT} \ln \frac{P-P_0}{P-P_1} \rightarrow D_{AB} = -\frac{aRT}{2Pv_1 \ln \frac{P-P_0}{P-P_1}}$$

On remplace a par sa valeur on obtient la valeur de D_{AB} et de cette façon on trouve les inconnus

Chapitre 1**Exercice 1:**

Pour un mélange binaire de A et B, montrer que la fraction massique ω_A est reliée à la fraction molaire x_A par :

$$d\omega_A = \frac{M_A M_B dx_A}{(x_A M_A + x_B M_B)^2}$$

Exercice 2

La composition molaire du GNL commercial est :

- méthane, CH₄ \longrightarrow 94,9 %
- éthane, C₂H₆ \longrightarrow 4,0 %
- propane, C₃H₈ \longrightarrow 0,6 %
- dioxyde de carbone, CO₂ \longrightarrow 0,5 %

Déterminer :

- a) La fraction massique du méthane.
- b) La masse molaire moyenne du mélange GNL.
- c) La masse volumique du mélange gazeux lorsqu'il est à 193 K et sous une pression de $1,013 \cdot 10^5$ Pa.
- d) La pression partielle du méthane lorsque la pression totale dans le système est $1,013 \cdot 10^5$ Pa.
- e) La fraction massique du propane en ppm (parts par million).

Exercice 3

Soit un mélange binaire composé de A et B en mouvement tel que :

$$x_A = 1/6 ; u^* = 12 \text{ cm/s} ; u_A - u^* = 3 \text{ cm/s} ; M_A = 5M_B$$

Calculer, dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, les quantités :

$$u_B ; u_B - u^* ; u ; u_A - u ; u_B - u$$

Chapitre 2**Exercice 1**

L'ammoniac gazeux diffuse à vitesse constante à travers une couche d'air stagnante de 1 mm d'épaisseur. Les conditions sont telles que le gaz contient 50 pour cent en volume d'ammoniac à une limite de la couche stagnante. L'ammoniac diffusant vers l'autre frontière est rapidement absorbé et la concentration est négligeable dans ce plan. La température est de 295 K et la pression atmosphérique, et dans ces conditions la diffusivité de l'ammoniac dans l'air est de $0,18 \text{ cm}^2 / \text{s}$. Estimer le taux de diffusion de l'ammoniac à travers la couche.

Exercice 2

Dans un mélange air-dioxyde de carbone à 298 K et 202,6 kPa, la concentration de CO_2 à deux plans (3 mm) l'un de l'autre est de 15% vol. et 25% vol. La diffusivité du CO_2 dans l'air à 298 K et 202,6 kPa est de $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$. Calculez le taux de transfert de CO_2 sur les deux plans, en supposant:

a-Contre diffusion équimoléculaire.

b-Diffusion de CO_2 à travers une couche d'air stagnante

Exercice 3

Calculez le taux de combustion de particules de carbone de 2,56 cm de rayon dans une atmosphère d'oxygène pur à 1000 K et 1 atm. En supposant qu'une très grande couche de suppression de CO_2 a formé un rond de la particule. A la surface du carbone $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ et $P_{\text{O}_2} = 0$. À très grand rayon $P_{\text{CO}_2} = 0$ et $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$. Compte tenu de la diffusivité de l'oxygène dans le dioxyde de carbone = $1,032 \text{ cm}^2 / \text{s}$.

Chapitre 3

Exercice 1

Deux récipients de volume connu ($V_1 = V_2 = 10 \text{ m}$) sont à pression atmosphérique. Un récipient contient un gaz A et l'autre un gaz B. À l'instant initial, le capillaire (de longueur $L = 0,1 \text{ m}$ et de diamètre $D = 2 \text{ mm}$) et la concentration est mesurée dans le récipient qui contenait le produit B initialement : à $t = 0$, $P_{A2} = 0 \text{ atm}$; à $t = 1,2 \cdot 10^5 \text{ s}$, $P_{A2} = 0,189 \text{ atm}$.

-Déterminer le profil de concentration, en fonction du temps et de l'abscisse z , dans le capillaire.

-Calculer la diffusivité moléculaire.

Exercice 2

L'espèce A dans un mélange gazeux diffus à travers un film (3 mm) d'épaisseur et atteint une surface de catalyseur où la réaction $A \rightarrow 3B$ a lieu. Si la pression partielle de A dans la masse du gaz est de $8,5 \text{ kN} / \text{m}^2$ et la diffusivité de A est de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$. Trouvez le flux molaire de A, étant donné que la pression et la température du système sont de 101,3 kPa et 297 K, respectivement.

Exercice 3

Une sphère de naphthalène d'un rayon de 2 mm est suspendue dans un grand volume d'air immobile à 318 K et 101,3 kPa. On peut supposer que la température de surface du naphthalène est de 318 K et que sa pression de vapeur à cette température est de 0,555 mmHg. La diffusivité du naphthalène dans l'air à 318 K est de $6,92 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$. Calculez le taux d'évaporation du naphthalène à partir de la surface.

Références

Koichi Asano, Mass Transfer, *Mass Transfer. From Fundamentals to Modern Industrial Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006)
ISBN: 3-527-31460-1

James R. Couper, W. Roy Penney, James R. Fair, Stanley M. Walas, *Chemical Process Equipment*, Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK

H. Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering Fourth Edition*, Prentice Hall Professional Technical Reference, Rights and Contracts Department, **One Lake** Street Upper Saddle River. NJ 07458

H. Scott Fogler, *Essentials of Chemical Reaction Engineering Second Edition*, Pearson Education Global Rights & Permissions Department, ISBN-13: 978-0-13-466389-0

R. Byron Bird, Warren E. Stewart et Edwin N. Lightfoot, "Transport Phenomena", 2nd edition, Ed. Wiley, 2007

Jean-Pierre Couderc, Christophe Gourdon et Alain Liné, "Phénomènes de transfert en génie des procédés", Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 2008