



M'HAMED BOUGARA UNIVERSITY-BOUMERDES

FACULTY OF TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF PROCESS ENGINEERING



MASS TRANSFER

Course

Authored by Dr. Saida TOUZOUIRT

Associate Professor

This document was prepared for bachelor's and engineering students in Process Engineering.

جامعة بومرداس
كلية التكنولوجيا
مكتبة
رقم 109.101.101

Boumerdes 2025





M'HAMED BOUGARA UNIVERSITY-BOUMERDES
FACULTY OF TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF PROCESS ENGINEERING



MASS TRANSFER

Course

Authored by Dr. Saida TOUZOUIRT

Associate Professor

This document was prepared for bachelor's and engineering students in Process Engineering.

Boumerdes 2025

Preface

Mass transfer is a central concept in process engineering and chemical engineering, encompassing all phenomena by which a substance moves between different media or phases due to a potential difference most often a concentration gradient, but also temperature or pressure gradients.

This workbook aims to provide the fundamental tools necessary to model, understand, and apply these phenomena within unit operations (distillation, absorption, drying, extraction, etc.). It is primarily intended for undergraduate and engineering students in process engineering. A background in thermodynamics, chemical kinetics, and differential equations is required to master material balances, diffusion equations, and equipment design.

The content follows the official curriculum and is divided into three main chapters, each chapter is followed by a corrected application exercise:

1. Mechanisms of mass transfer
2. One-dimensional steady and quasi-steady diffusion
3. Mass transfer at an interface

Chapter 1: Mass Transfer Mechanism

Table des matières

I.	Introduction	1
II.	Definitions and Relations (Reminder)	1
1.	The System	1
2.	Concentrations and fractions	2
III.	Molecular Diffusion	2
1.	Highlighting the Phenomenon	3
2.	Definition.....	3
3.	Velocities.....	3
4.	Flux.....	3
5.	Diffusion coefficient.....	4
5.1.	Fick's first law	4
5.2.	Estimation of the diffusion coefficient	4
	Application exercise	5

I. Introduction

A transfer phenomenon (or transport phenomenon) is an irreversible process during which a physical quantity is transported through the movement of molecules. All transport phenomena originate from the inhomogeneity of an intensive property.

The most well-known transferred entities are heat (*thermal transfer*), matter (*mass transfer*), and momentum (*momentum transfer*).

When a system contains two or more components whose concentrations vary from point to point, there is a natural tendency for mass to be transferred, minimizing the concentration differences within the system. The transport of one constituent from a region of higher concentration to that of a lower concentration is called mass transfer.

Many of our day-to-day experiences involve mass transfer.



Figure 1. Transfer phenomenon

II. Definitions and Relations (Reminder)

1. The System

A system refers to the set of matter contained within a volume V enclosed by a closed boundary with an external surface S . The matter outside this surface constitutes the surrounding environment.

If, during the observation period, the system does not exchange matter with its surroundings, it is said to be closed.

If it does exchange matter, it is said to be open. Depending on the circumstances, it may also be semi-open or semi-closed. Only an open system can operate under steady-state or permanent conditions.

A system is in equilibrium if none of its macroscopic properties change over time. A system evolves, either spontaneously or not, to reach an equilibrium state.

A system is characterized by two categories of parameters: (Extensive properties and Intensive properties)

a) Extensivity

A quantity G is said to be extensive when the sum of the values of this quantity for two disjoint systems equals the value of the quantity for the combined systems. These properties depend on the chosen system: mass, number of moles, etc.

$$G(S1) + G(S2) = G(S1 \cup S2)$$

b) Intensity

An intensive property is a physical quantity that can be measured at a specific point because it does not depend on the "size" of the system being considered. It helps characterize the homogeneity of a system (for that property).

$$G(S1) = G(S2) = G(S1 \cup S2)$$

A system is described as homogeneous if all the considered intensive properties have identical values in all its subparts.

2. Concentrations and fractions

a) Mass and Molar Concentration:

For a solute "i", the mass concentration is the ratio between the mass of the solute and the volume of the solution:

$$\rho_i = m_i / v \quad [\text{g/L ou Kg/m}^3]$$

The molar concentration of a solute "i", denoted as C_i , is defined as the ratio of the amount of substance of the solute to the volume of the solution:

$$C_i = n_i / v \quad [\text{mol/L ou mol/m}^3]$$

b) Molar and Mass Fractions:

The molar fraction of a component "i" is equal to the ratio of the amount of substance of this component to the total amount of substance of the mixture. It is a dimensionless quantity:

$$x_i = n_i / n = c_i / c ; \quad \sum x_i = 1$$

The mass fraction of a component "i" is equal to the ratio of the mass of this component to the total mass of the mixture:

$$w_i = m_i / m = \rho_i / \rho ; \quad \sum w_i = 1$$

c) Total Pressure and Partial Pressure

For an ideal gas, and according to Dalton's Law, the total pressure is equal to the sum of the partial pressures.

$$P = \sum P_i ; \quad P_i = Y_i \times P$$

III. Molecular Diffusion

There are two main modes of mass transfer: molecular diffusion and convection.

a) Molecular Diffusion

Diffusion is a slow process: molecules migrate within a solid or a fluid considered stationary (*laminar flow*). Example: diffusion of sugar molecules, dispersion caused by molecular agitation following random trajectories among water molecules.

b) Convection

Convection is a fast process: molecules are carried along by a natural or forced fluid flow (*natural or forced convection*). Example: stirring with a spoon is an example of forced convection.

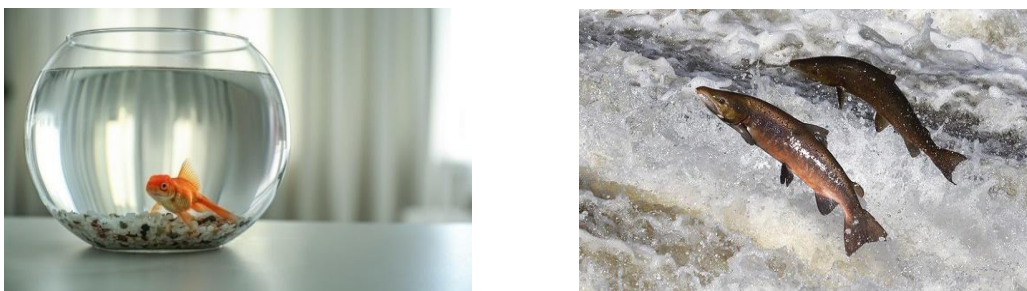


Figure 2. Molecular diffusion (a) and convection (b)

1. Highlighting the Phenomenon

Consider two adjacent compartments containing two different gases, a and b, which are at the same temperature and the same pressure, separated by a movable wall.

When the wall is moved, the gases diffuse from their original container into the adjacent container. Diffusion in the direction of lower concentration results in the net transport of molecules A to the right and molecules B to the left.

After some time, the concentrations of A and B become uniform throughout the entire medium.

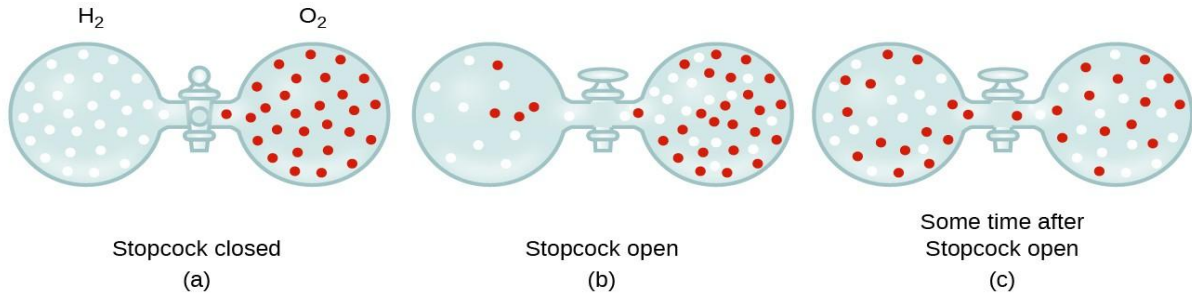


Figure 3. The principle of molecular diffusion

2. Definition

Diffusion is a microscopic transport process involving the migration of atoms, molecules, or ions within a medium due to a concentration gradient. This natural phenomenon tends to homogenize the distribution of chemical species, occurring spontaneously and irreversibly until equilibrium is reached.

3. Velocities

We denote by \vec{v}_i the average velocity of a molecule of component (i) relative to a fixed coordinate system in space. Similarly, \vec{v} represents the mass-averaged velocity of the mixture.

$$\vec{v} = \frac{\sum_i^n \rho_i \vec{v}_i}{\sum \rho_i}$$

The molar-average velocity for a multicomponent mixture is defined in terms of the molar concentrations of all components by \vec{v}^* :

$$\vec{v}^* = \frac{\sum C_i \vec{v}_i}{\sum C_i}$$

We can define two different diffusion velocities

$\vec{v}_i' = \vec{v}_i - \vec{v}$ the diffusion velocity of species i relative to the mass-average velocity

$\vec{v}_i^{*'} = \vec{v}_i - \vec{v}^*$ the diffusion velocity of species i relative to the molar-velocity average.

4. Flux

Flux refers to the rate of flow of a physical quantity through a surface. It can be mass or molar.

$$J = \frac{dm}{dS \cdot dt}; J^* = \frac{dn}{dS \cdot dt} \text{ (kg.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ or mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Mass transfer flux (or absolute mass flux): $\vec{n}_i = \rho_i \vec{v}_i$

Molar transfer flux (or absolute Molar flux): $\vec{N}_i = C_i \vec{v}_i$

Mass diffusion flux: $\vec{J}_i = \rho_i \vec{v}_i' = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v})$

Molar diffusion flux : $\vec{J}_i^* = C_i \vec{v}_i^{*'} = C_i (\vec{v}_i - \vec{v}^*)$

5. Diffusion coefficient

5.1. Fick's first law

The laws of mass transfer show the relation between the flux of the diffusing substance and the concentration gradient responsible for this mass transfer.

Fick's First Law describes the relationship between the diffusion flux and the concentration gradient of a substance. This flux is directly proportional to the negative gradient of the concentration.

$$J^*(x, t) = -D \frac{\partial C}{\partial x}(x, t)$$

5.2. Estimation of the diffusion coefficient

The diffusion coefficient (or mass diffusivity) is defined for a compound in a specific medium: D_{ij} (unité $m^2 \cdot s^{-1}$) represents the diffusion coefficient of compound i in medium j . It depends on pressure and temperature. The values of diffusion coefficients can be found in the scientific literature or calculated using specific correlations.

5.2.1. Gas mass diffusivity

Several laws are proposed to estimate the diffusion coefficient in gas. It can be calculated using the Chapman-Enskog method:

$$D_{ij} = \frac{3}{8} \left(\frac{Nk^3}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\left(T^3 \frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right)^{1/2}}{p \sigma^2 \Omega_{ij}^*}$$

N : is Avogadro's number (6,022.1023 molecules/mol); k : the Boltzmann constant ($1,38 \cdot 10^{16}$ ergs/K),

T : the absolute temperature (K) ; M : molecular weight (g/mol) , Ω_{ij}^* : collision integral

P : the system pressure ; σ : "collision diameter," a Lennard–Jones parameter, in Å

The simplified equation is

$$D_{ij} = 1.8583 \cdot 10^{-7} \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^*}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} , \quad \Omega_{ij}^* = f \left(\frac{kT}{\varepsilon_{ij}} \right) \quad \text{and} \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j}$$

5.2.2. Liquid-Mass Diffusivity

An equation that has been developed from the hydrodynamical theory is the Stokes–Einstein equation

$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi r_i \mu_j}$$

where D_{ij} is the diffusivity of i in dilute solution in D , k is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, r is the solute particle radius, and μ_j is the solvent viscosity. This equation has been fairly successful in describing the diffusion of colloidal particles or large round molecules through a solvent that behaves as a continuum relative to the diffusing species.

The radius of the sphere is chosen in such a way that its volume is equal to the molar volume V

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

5.2.3. Solid Mass Diffusivity

The diffusion mechanisms are of the Brownian type. They are therefore described by Fick's law. The jump from one site of the crystalline lattice to another occurs by overcoming a potential barrier through thermal agitation. The surface diffusion coefficient varies between 10^{-9} and 10^{-8} m²/s

5.2.4. Pore Diffusivity (Knudsen diffusion)

$$D_{ki} = 194 \frac{\varepsilon}{a_s \rho_s} \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2}$$

ρ : the density of the solid, a_s : the specific surface area of the solid, et ε : the porosity of the porous medium

Application exercise

A gas mixture composed of oxygen and carbon dioxide is at a temperature of 21°C and a pressure of 1140 mmHg. Knowing that this gas contains 40% mole fraction of oxygen, calculate:

1. The average molar mass of the mixture
2. The mass concentrations of oxygen and of the mixture
3. Deduce the molar concentration of the mixture
4. The molar concentration of carbon dioxide
5. The partial pressure of oxygen in atmospheres
6. The molar percentage of carbon dioxide (%)

The average mass velocity knowing that $v_{O_2} = 0,08$ cm/s et $v_{CO_2} = - 0,02$ cm/s

Solution

1. Average molar mass of the mixture

$$M = \sum y_i \times M_i = y_{O_2} \times M_{O_2} + y_{CO_2} \times M_{CO_2}$$

Calculation of y_{CO_2}

$$\sum y_i = 1 \Rightarrow y_{O_2} + y_{CO_2} = 1 \Rightarrow y_{CO_2} = 1 - y_{O_2}$$

$$AN : y_{CO_2} = 1 - 0,4 = 0,6$$

$$y_{CO_2} = 0,6$$

$$M = 0,4 \times 32 + 0,6 \times 44 = 39,2 \text{ g/mol}$$

$$M = 39,2 \text{ g/mol}$$

2. Mass concentrations of oxygen and of the mixture

- Mass concentration of oxygen:

$$\rho_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{V} \quad \text{However} \quad M_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{n_{O_2}} \quad \text{et} \quad PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\rho_{O_2} = \frac{M_{O_2} \times n_{O_2} \times P}{n \times R \times T}; \text{ It is known that } y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n} \Rightarrow n_{O_2} = y_{O_2} \times n$$

$$\rho_{O_2} = \frac{M_{O_2} \times y_{O_2} \times P}{R \times T} = \frac{32 \times 0.4 \times 1140 / 760}{0.082 \times (21 + 273)} = 0.796 \text{ g/L}$$

$$\rho_{O_2} = 0.796 \text{ g/L}$$

- Mass concentration of the mixture

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{However} \quad M = \frac{m}{n} \text{ et } PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\rho = \frac{M \times P}{R \times T} = \frac{39.2 \times 1140 / 760}{0.082 \times (21 + 273)} = 2.439 \text{ g/L}$$

$$\rho = 2.439 \text{ g/L}$$

3. Deduce the molar concentration of the mixture

$$\text{It is known that } \rho = C \times M \Rightarrow C = \frac{\rho}{M} = \frac{2.439}{39.2} = 0.062 \text{ mol/l}$$

$$C = 0.062 \text{ mol/L}$$

4. The molar concentration of carbon dioxide

$$C_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V} \text{ et } y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n} = \frac{C_{CO_2}}{C} \Rightarrow C_{CO_2} = y_{CO_2} \times C = 0.6 \times 0.062 = 0.037 \text{ mol/L}$$

$$C_{CO_2} = 0.037 \text{ mol/L}$$

5. The partial pressure of oxygen in atmospheres

$$P_i = y_i \times P \Rightarrow P_{O_2} = y_{O_2} \times P = 0.5 \times 1140 = 456 \text{ mmHg} = 0.6 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0.6 \text{ atm}$$

6. The molar percentage of carbon dioxide (%)

$$R_n = \frac{n_{CO_2}}{n_{O_2}}; \quad y_i = \frac{n_i}{n} \Rightarrow y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n} \text{ and } y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n}$$

$$n_{O_2} = y_{O_2} \times n \text{ and } n_{CO_2} = y_{CO_2} \times n$$

$$R_n = \frac{y_{CO_2} \times n}{y_{O_2} \times n} = \frac{y_{CO_2}}{y_{O_2}} = \frac{0.6}{0.4} = 1.5$$

$$R_n = 150\%$$

7. The average mass velocity

$$\vec{v} = \frac{\sum \rho_i \times \vec{v}_i}{\sum \rho_i} = \frac{\rho_{O_2} \times \vec{v}_{O_2} + \rho_{CO_2} \times \vec{v}_{CO_2}}{\rho}$$

Calculation of ρ_{CO_2}

$$\rho_{CO_2} = \rho - \rho_{O_2} = 2.439 - 0.796 = 1.643 \text{ g/L}$$

$$\rho_{CO_2} = 1.643 \text{ g/L}$$

$$\vec{v} = \frac{0.796 \times 0.08 + 1.634 \times (-0.02)}{2.439} = 0.012 \text{ cm/s}$$

$$\vec{v} = 0.012 \text{ cm/s}$$

Chapter 2: One-Dimensional Steady-State and Pseudo-Steady Diffusion

Table des matières

1. Mass Conservation - Continuity Equation (Global and Partial).....	7
1.1. Principle of Mass Conservation.....	7
1.2. Continuity Equation.....	7
2. Mass Balances	7
2.1. General Mass Balance	7
2.2. Material Balance for a Constituent.....	8
3. Cases of Steady State Diffusion independent of chemical reaction	9
3.1. Diffusive transfer.....	9
3.2. Transfer through a Stagnant Gas Film.....	10
3.3. Equimolar Counter diffusion.....	10
4. Mass Transfer with Chemical Reaction.....	11
4.1. Heterogeneous Reaction (Catalytic Reaction).....	11
4.2. <i>Homogeneous Reaction (Gas-Phase Reaction)</i>	11
5. Diffusive transfer in transient regime.....	12
Application exercise.. ..	12

1. Mass Conservation - Continuity Equation (Global and Partial)

A mass balance applies the principle of mass conservation to analyze a system. By thoroughly examining the material flows entering and exiting the system, it enables the identification and determination of the chemical composition of these flows.

1.1. Principle of Mass Conservation

The law of conservation of mass (or Lavoisier's law) is a fundamental principle in chemistry and physics. It states that mass cannot be created or destroyed in a closed system through any physical or chemical processes. The total mass of a system remains constant over time, regardless of the transformations that occur within the system.

1.2. Continuity Equation

In fluid mechanics, the principle of mass conservation can be described by the continuity equation in several different forms. It is essential for analyzing how mass enters, exits, and is distributed within a system over time. Depending on the specific problem being addressed, one of these forms can be used, all of them being equivalent in describing mass conservation.

Table 1. Various forms of the continuity equation

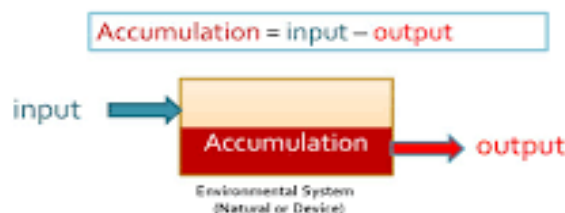
Form	Equation	Usage
Local form	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$	Suitable for stationary problems
Integral form	$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV(t) = 0$	The mass of the fluid in a well-defined volume is constant
Incompressible fluid	$\text{div}(\vec{v}) = 0$	The density is constant

2. Mass Balances

2.1. General Mass Balance

Consider a black box representing an industrial chemistry equipment. The total mass balance on a volume element of this equipment assumes that the total mass entering is equal to the total mass exiting this volume element.

Given that chemical equipment involves chemical reactions responsible for the production or consumption of a chemical species within the considered volume, as well as the accumulation of these species in the same volume element, the total material balance can be written as:



$$\text{Input} - \text{Output} - \text{Accumulation} + \text{Production} = 0$$

Once the material balance has been established, it can be expanded to obtain a continuity equation that reflects the principle of mass conservation. The continuity equation can be expressed in various forms, with the most commonly used form being:

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

2.2. Material Balance for a Constituent

The general equation for a binary mixture can be derived from a material balance over a differential or finite volume element. Consider a cube of volume ΔV , where:

$$\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

We focus on the transport of species A through this volume element ΔV . The motion of species A is considered in a three-dimensional system, and the flux is perpendicular to the cross-sectional area of passage.

The passage of species A through the volume element ΔV is schematized as follows: (Here, you would typically have a diagram showing the flow of species A through the differential volume.)

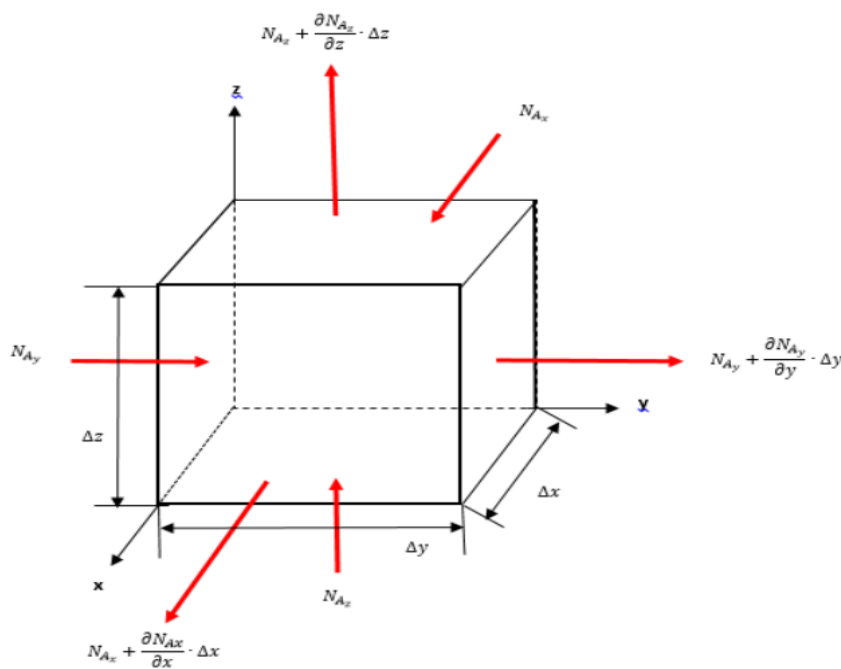


Figure 4. Diagram illustrating the transfer of element A through a volume ΔV

Mass Balance for a Binary Mixture (A + B):

Step 1: Input

For a binary mixture, consider the mass entry along each axis:

- Along the ox -axis: $|J_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z|_x$
- Along the oy-axis: $|J_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z|_y$
- Along the oz-axis: $|J_z \cdot \Delta y \cdot \Delta x|_z$

Step 2: Output

- Along the ox -axis: $|J_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z|_{x+\Delta x}$
- Along the oy-axis: $|J_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z|_{y+\Delta y}$
- Along the oz-axis: $|J_z \cdot \Delta y \cdot \Delta x|_{z+\Delta z}$

Step 3: Rate of mass production

- **Production:** $R\Delta V$, where R is the reaction rate

Step 4: Rate of mass accumulation

- **Accumulation:** $\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta V$

Mass Balance Equation:

$$\frac{d\rho_A}{dt} = - \text{div} (J_A) + R$$

By analogy, we can have the following continuity equations for mass and molar balances:

$$\frac{d\rho}{dt} = - \text{div} (n_A) + R ; \quad \frac{dc_A}{dt} = - \text{div} (J^*_A) + R ; \quad \frac{dC_A}{dt} = - \text{div} (N_A) + R$$

3. Cases of Steady State Diffusion independent of chemical reaction

The transfer of material generally results from diffusion and convection.

The density of the transfer flux for species A, composed of the diffusive flux and the convective flux, is written as follows:

$$N_A = J_A^* + X_A(N_A + N_B)$$

Where:

N_A : Transfer flux of species A

J_A^* : Diffusive flux of species A

$X_A(N_A + N_B)$: Convective or transport flux,

3.1. Diffusive transfer

When the transfer occurs through diffusion only, with no convection, the continuity equation becomes:

$$N_A = J_A^* + \cancel{X_A(N_A + N_B)} \Rightarrow N_A = J_A^* = -D \frac{\partial c_A}{\partial z} = -D \frac{dc_A}{dz} \text{ (Fick's first law)}$$

For unidirectional diffusion, the molar flux expression as a function of distance for different geometries is:

Table 2. Flux expressions for different geometries

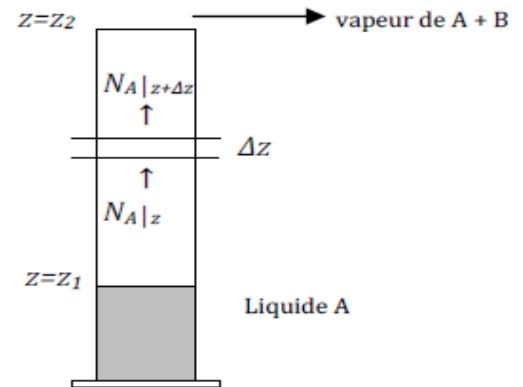
Planar geometry	Hollow cylinder	Hollow sphere
$J^* = -D \frac{C_2 - C_1}{Z_2 - Z_1}$	$\phi^* = -2\pi LD \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)}$	$\phi^* = -4\pi r_1 r_2 D \frac{C_2 - C_1}{(r_2 - r_1)}$

3.2. Transfer through a Stagnant Gas Film

For a small vertical tube containing liquid A with an interface at $z = z_1$, where liquid A evaporates into gas B, the gas B is kept in the tube and behaves as immobile. The concentration of A at the exit (at $z = z_2$) is assumed to be zero.

Assumptions:

- Gas B is immobile
- Steady state (Accumulation = 0)
- Diffusion only in the z-direction
- No chemical reaction
- The concentration of A at $z = z_2$ is zero
- The molar fraction of B in the liquid is zero



Material Balance:

The material balance is: $|N_A \cdot \Delta S|_z - |N_A \cdot \Delta S|_{z+\Delta z} = R \Delta V - \frac{dC}{dt} \Delta V$

Simplifying the continuity equation gives: $-\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0 \Rightarrow N_{Az}$ is constant

Using **Fick's law**, we get: $N_A = -\frac{D_{AB} \cdot C_A}{1 - X_A} \cdot \frac{dX_A}{dz}$

Integrating gives:

$$N_A = \frac{-D_{AB} C_A}{z_2 - z_1} \ln \left(\frac{1 - X_{A1}}{1 - X_{A2}} \right)$$

3.3. Equimolar Counter diffusion

In this scenario, we consider two balloons, A and B, connected by a tube that is closed off by a valve. Balloon A contains gas A, and balloon B contains gas B. If the valve is opened, the gases will mix and eventually become uniform. However, in the case of equimolar counter diffusion, both gases flow toward each other in equal amounts (in opposite directions), resulting in a phenomenon where the flux of gas A is equal to the flux of gas B in absolute terms.

Assumptions:

- Equimolar counter diffusion
- No chemical reaction between gases A and B
- Diffusion occurs in a single direction (z-axis)
- Steady-state condition (i.e., after the valve is opened and equilibrium is reached)

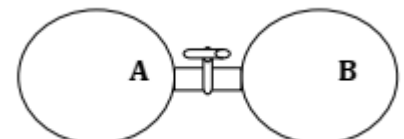


Figure 6. Diagram illustrating counter-diffusion

Material Balance:

For steady-state diffusion along the oz direction, the material balance becomes:

$$-\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \Delta S = R_A V - \frac{dG}{dt} \Delta V$$

Simplifying the equation leads to: $-\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0 \Rightarrow N_{Az}$ is constant

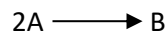
Using Fick's law, the flux of A is: $N_A = J_A^* = -D \frac{dC_A}{dz}$

Integrating the equation gives: $N_A = \frac{D(C_{A1} - C_{A2})}{z_2 - z_1}$

4. Mass Transfer with Chemical Reaction

4.1. Heterogeneous Reaction (Catalytic Reaction)

Consider a catalytic reaction between gas A and a solid catalyst, producing product B according to the reaction:



For this process, the general flux equation is:

$$N_A = \frac{D_{AB} C \alpha_A}{e} \ln\left(\frac{\alpha_A - Y_{A2}}{\alpha_A - Y_{A1}}\right)$$

Case 1: Rapid Reaction (Instantaneous and Irreversible)

In this case, the reaction is so fast that as soon as gas A reaches the catalyst surface, it is instantly converted to product B. As a result, the mole fraction of A at the surface of the catalyst, Y_{A2} , is zero.

The flux equation becomes:

$$N_A = \frac{D_{AB} C \alpha_A}{e} \ln\left(\frac{\alpha_A}{\alpha_A - Y_{A1}}\right)$$

Case 2: Slow Reaction (First-Order Reaction)

For a slow first-order reaction, the flux of A is related to the concentration of A via:

$$N_A = K \cdot C_A = K \cdot C \cdot Y_A$$

The mole fraction of A at the catalyst surface can be expressed as:

$$Y_{A2} = \frac{N_A}{K \cdot C}$$

Substituting Y_{A2} into the general flux equation:

$$N_A = \frac{D_{AB} C \alpha_A / e}{1 + D_{AB} / K \cdot e} \ln\left(\frac{1}{1 - \frac{Y_{A1}}{\alpha_A}}\right)$$

4.2. Homogeneous Reaction (Gas-Phase Reaction)

For a homogeneous reaction, assume the following conditions:

- Unidirectional (along the z -axis)
- Steady-state ($C_A = Cst$)
- Gas A is very dilute in gas B
- The reaction products occur in small quantities.

The flux of A is described by Fick's law:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}, \text{ and } \frac{dC_A}{dz} = R_A$$

Using the material balance and assuming a first-order reaction: $R_A = -K.C_A$

Thus, the flux equation becomes:

$$\Rightarrow -D_{AB} \frac{d^2C_A}{dz^2} + K C_A = 0 \quad \text{This describes the diffusion and consumption of A in the system.}$$

Boundary conditions :

At $Z = 0$, $C_A = C_{A0}$ and at $Z = 1$; the boundary is impermeable, so $N_A = 0$.

The following equation is obtained:

$$N_{A0} = \frac{D_{AB}C_{A0}}{L} \left(\frac{KL^2}{D_{AB}} \right)^{1/2} th \left(\frac{KL^2}{D_{AB}} \right)^{1/2}$$

5. Diffusive transfer in transient regime

$$N_A = -D_{AB}C \frac{dX_A}{dz} + (N_A + N_B) X_A \dots\dots(1)$$

$$\text{According to the material balance: } \frac{dC_A}{dt} + \frac{dN_A}{dz} = R_A \dots\dots(2)$$

Replacing (1) into (2):

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{d}{dz} \left[-D_{AB}C \frac{dX_A}{dz} + (N_A + N_B) X_A \right] = R_A$$

$$\Rightarrow \frac{dC_A}{dt} - D_{AB} \frac{d^2C_A}{dz^2} + \frac{d}{dz} (N_A + N_B) X_A = R_A$$

Now, we know that: $N_A = C_A \cdot v_A$

Thus:

$$\frac{dC_A}{dt} - D_{AB} \frac{d^2C_A}{dz^2} + \frac{d}{dz} (C_A v^*) = R_A$$

Assuming the velocity is negligible and the reaction is zero:

$$\frac{dC_A}{dt} = D_{AB} \frac{d^2C_A}{dz^2} \quad \text{This is the second law of Fick.}$$

Application exercise

A method for separating helium from natural gas by diffusion is based on the fact that Pyrex is practically impermeable to all gases except helium. A rectangular tank of length 1 m and thickness 5 cm contains this gas, which is considered ideal.

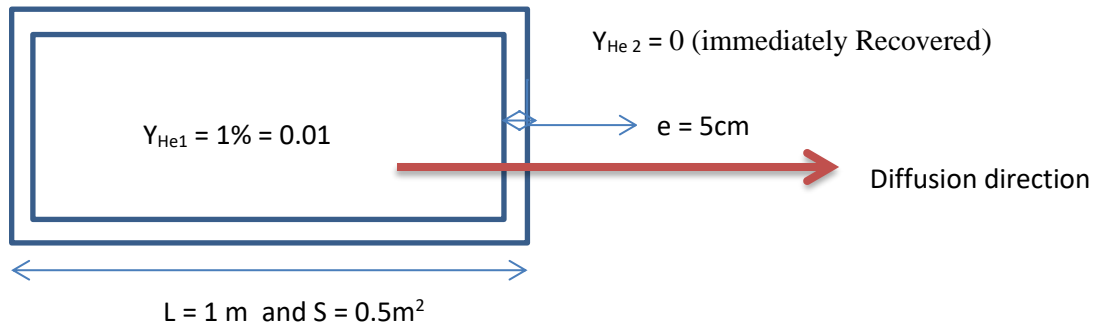
The gas contains 1% mole fraction of helium, which diffuses through a surface area of 0.5 m² and is immediately collected.

1. Sketch the problem data
2. Find the expression for the mass transfer flux
3. Calculate the mass transfer flux
4. Calculate the time required to recover 90% of helium
5. Give the conditions to reduce this time by half

$$P = 2\text{atm} ; T = 800\text{K} ; D = 2.10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

Solution

1. Sketch the problem data



2. Find the expression for the mass transfer flux density

$$N_A = J_A^* + y_A(N_A + N_B)$$

Helium is denoted by A. The transfer occurs by diffusion, so convection is negligible \Rightarrow

$$X_A(N_A + N_B) = 0 \Rightarrow N_A = J_A^*$$

Using Fick's law : $J_A^* = -D \frac{\partial C_A}{\partial z} = -D \frac{dC_A}{dz}$

At constant pressure and temperature, $C_A = y_A \cdot C \Rightarrow J_A^* = -DC \frac{dy_A}{dx}$

$$\text{So : } N_A = - \frac{D \cdot C \cdot dy_A}{dx} \Rightarrow N_A \cdot dx = - D \cdot C \cdot dy_A$$

$$\text{Integration : } N_A \cdot \int_0^e dx = - DC \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} dy_A$$

$$N_A \cdot e = - DC (y_{A2} - y_{A1}) \Rightarrow N_A = \frac{DC (y_{A2} - y_{A1})}{e}$$

3. Calculate the mass transfer flux density

$$N_A = \frac{DC (y_{A2} - y_{A1})}{e}$$

- Calculation of C :

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = C = \frac{P}{RT} = \frac{2}{800 \times 0.082} = 0.03 \text{ mol/l}$$

$$N_A = \frac{-2 \times 10^{-8} \times 0.03 \times 10^3 (0 - 0.01)}{5 \times 10^{-2}} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$$

4. Calculate the time required to recover 90% of helium

$$N_A = \frac{dn_A}{S \cdot dt} \Rightarrow dt = \frac{dn_A}{N_A \cdot S}$$

$$C_A = \frac{n_A}{V} \Rightarrow n_A = C_A \cdot V \Rightarrow dn_A = dC_A \cdot V \text{ et } y_A = \frac{C_A}{C} \Rightarrow C_A = y_A \cdot C \Rightarrow dC_A = dy_A \cdot C$$

$$\text{so : } dn_A = C \cdot V \cdot dy_A$$

$$\text{It's known that } V = S \cdot l \text{ (} l \text{ : The length of the tank) } \Rightarrow dn_A = C \cdot S \cdot l \cdot dy_A$$

$$dt = \frac{S \cdot l \cdot C \cdot dy_A}{N_A \cdot S} = \frac{l \cdot C \cdot dy_A}{N_A}$$

$$\int_0^t dt = \int_{y_{A1}}^{y'_{A1}} \frac{l.C.dy_A}{N_A} \Rightarrow t = \frac{l.C.(y'_{A1}-y_{A1})}{N_A}$$

(y'_{A1} : is the mole fraction of helium after 90% recovery)

- Calculation of y'_{A1} :

$$y_{A1} = 0.01 \Rightarrow y'_{A1} = 0.01 * 0.9 = 0.009$$

$$t = \frac{1.0,03.10^3 (0,009- 0,01)}{1,2. 10^{-7}} = 2,5 . 10^5 s = 69,444 h = 2,89 days \quad ; \quad \mathbf{t \simeq 3 days}$$

5. Give the conditions to reduce this time by half

$$t = \frac{n_A}{N_A . S} = \frac{V . C_A}{N_A . S}$$

To halve the time, we need to modify the tank dimensions; thus, the time depends on the volume and the surface area:

$t \sim \frac{V}{S}$ Therefore, to reduce the time by half, we must:

- Either halve the volume:

$$t \sim \frac{V}{2} = \frac{V}{2.S} \text{ since } \frac{V}{S} = l \text{ then } l \sim \frac{l}{2} = \frac{1m}{2} = 0.5m$$

- Or double the surface area:

$$S = 2. 0,5m^2 = 1m^2$$

The tank dimensions to halve the time are therefore:

- Either a surface area of 1 m² with a length of 1m
- Or a surface area of 0,5m² with a length of 0,5m

Chapter 3: Mass transfer at an interface (between phases)

Table des matières

1. Introduction	15
2. Mass Transfer Coefficient	15
2.1. Mass transfer flux at the interface	15
2.2. Equations for the Mass Transfer Coefficient.....	15
2.3. Transfer between two phases: gas/liquid.....	15
3. Two-Film Theory	16
4. Penetration Theory	17
5. Theory of Interface Renewal	17
6. Dimensional Analysis.....	18
Application exercise	19

1. Introduction

In most separation processes, the system consists of a pair of phases, one of which is dispersed as droplets, bubbles, solid particles, or films. Transfers often occur at an interface: the interface can be chemically reactive (e.g., electrodes in electrochemistry, catalysts, adsorbents, etc.), or it can also be physically responsible for the release of material (e.g., solubilization, evaporation, etc.) or its consumption (e.g., absorption, condensation, etc.). In such a system, the movement of fluids is extremely complex, and it is necessary to rely on models to best represent the characteristics of the transfer.

2. Mass Transfer Coefficient

2.1. Mass transfer flux at the interface

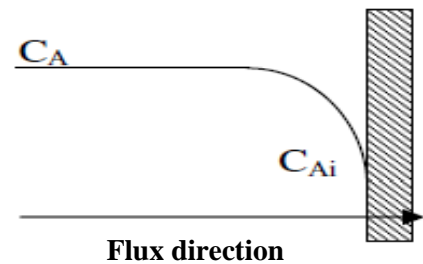
At an interface, the mass transfer flux density can be written as:

$$N_A = k \Delta C_A$$

Where ΔC_A is the concentration difference between the average concentration of component A in the considered phase and its concentration at the interface:

$$\Delta C_A = C_A - C_{Ai}$$

k is the mass transfer coefficient (in m/s).



2.2. Equations for the Mass Transfer Coefficient

The mass transfer coefficient is thus a simple tool used to describe transfer at an interface. The mass transfer coefficient is defined by relating the interfacial flux to a characteristic concentration difference:

$$k = \frac{N_A}{\Delta C_A}$$

The transfer coefficient, k, is analogous to electrical conductance; its inverse is the transfer resistance.

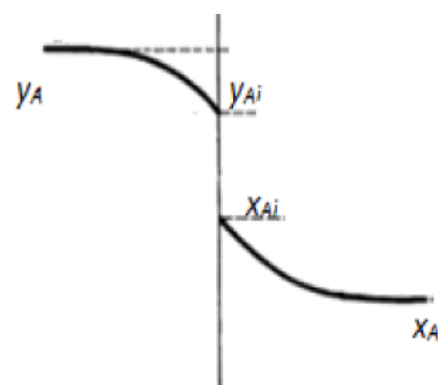
Figure 7. Transfer flux at the interface

2.3. Transfer between two phases: gas/liquid

The figure below shows the phase diagram with molar fractions in the gas phase and liquid phase in the case of mass transfer between a gas and a liquid. This is the case of gas dissolution (absorption) into a liquid, for example.

Definitions:

- X_A^* is the molar fraction of A in the liquid phase that would be in equilibrium with the molar fraction of A in the gas phase, y_A
- y_A^* is the molar fraction of A in the gas phase that would be in equilibrium with the molar fraction of A in the liquid phase, X_A
- k_x and k_y are the specific transfer coefficients for A in the liquid phase and gas phase, respectively.
- K_x and K_y are the global transfer coefficients for A in the liquid phase and gas phase, respectively.



We find:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad \text{and} \quad \frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_y m}$$

So, $K_x = mK_y$

m can be calculated from the knowledge of the equilibrium of A between the two phases (Henry's constant in the case of O2 dissolution in water, for example).

3. Two-Film Theory

The two-film theory by Lewis and Whitman (1924) assumes that the resistance to transfer is localized in two films with thicknesses δ_G and δ_L placed in series on either side of the interface, where thermodynamic equilibrium is assumed. In each of these films, it is assumed that the flow is laminar and that the mass transfer is governed by stationary unidirectional molecular diffusion. Beyond these films, the flow is such that the compositions are considered uniform.

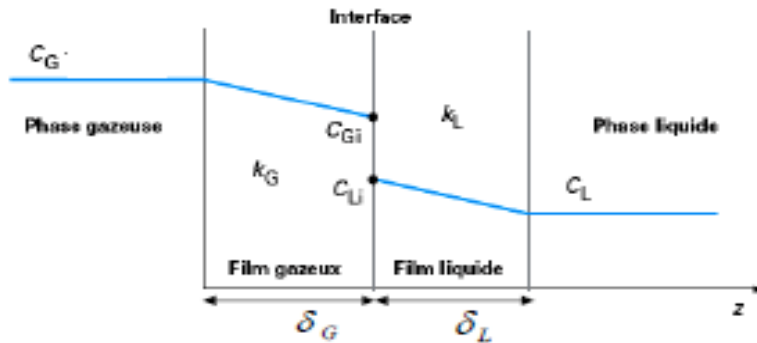


Figure 8. Schematic representation of the two-film theory.

In Whitman's two-film theory, it is assumed that:

- The resistance to transfer is exclusively localized in these films,
- The interface itself presents no resistance to transfer,
- Thermodynamic equilibrium between the two phases is reached at the interface and obeys the same equilibrium relationships as for the two phases as a whole.

The two-film theory leads to expressions for the mass flux, implying that the transfer coefficients in the films are proportional to the diffusion coefficients:

$$k_g = \frac{D_g}{\delta_g} \quad \text{and} \quad k_l = \frac{D_l}{\delta_l}$$

The equations for the solute flux density are:

$$N_A = \frac{D_g}{\delta_g} (C_g - C_{gi}) \quad \text{and} \quad N_A = \frac{D_l}{\delta_l} (C_{li} - C_l)$$

Where:

C_g : concentration in the gas phase,

C_{gi} : concentration in the gas phase at the interface,

C_l : concentration in the liquid phase,

C_{li} : concentration in the liquid phase at the interface.

Thus, the two-film theory model provides a transfer coefficient proportional to D.

4. Penetration Theory

Higbie's penetration theory (1935) is based on the principle that the interface consists of a large number of liquid elements, coming from the bulk of the liquid, that will spend a time t_c (contact time) at the interface and thus absorb the solute by diffusion in a transient regime. Each element spends the same amount of time at the interface (t_c) and absorbs the same quantity of gas per unit of interfacial area, as shown in the figure.

In summary, the assumptions are as follows:

- The bulk of the phase to which the model is applied is perfectly stirred,
- The elements coming from the bulk reach the interface, where they stay for the same amount of time during which they exchange material with the other phase through unidirectional molecular diffusion mechanisms, before returning to mix with the bulk of the phase.
- Equilibrium is reached at the interface.

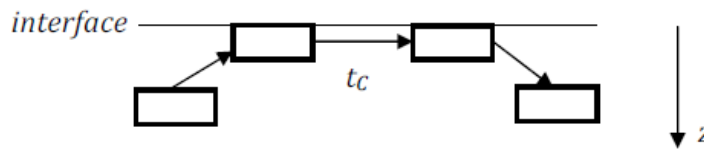


Figure 9. Theory of penetration

The transfer is described by Fick's second law:

$$\frac{\partial C_{(t,z)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{(t,z)}}{\partial z^2}$$

Second law of Fick (demonstration):

$$N_A = \frac{-D_{AB} C dx_A}{dz} + x_A (N_A + N_B)$$

Integrating this equation gives the concentration profile in a fluid element that spends a time t_c at the interface. The calculation of the average flux, expressed according to the relation:

$N_A = k_l (C_{Ai} - C_{A0})$, gives, for very short contact times:

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_l}{\pi t_c}} \quad ; \quad N_A = 2 \sqrt{\frac{D_l}{\pi t_c}} (C_{Ai} - C_{A0})$$

5. Theory of Interface Renewal

Danckwerts (1970) revisited Higbie's theory and proposed a model based on the renewal of the interface by fluid packets originating from the bulk of the fluid. The interface is made up of a mosaic of elements, each with a non-constant exposure time. In summary, Danckwerts assumes that the probability of replacing a surface element involved in the exchange is independent of the duration of its stay at the interface. The expression for the flux of transferred material is given by the relation:

$$N_A = \sqrt{DS} (C_{Ai} - C_{A0}) \Rightarrow k_l = \sqrt{DS}$$

where $S [s^{-1}]$ represents the frequency of replacement or renewal of surface elements.

6. Dimensional Analysis

The determination of the material transfer coefficient related to concentration k_C is based on four methods:

- Dimensional analysis and experiment
- Exact solution of the material transfer problem (or TQM and T.Th)
- Approximate solution of the boundary layer
- By analogy

In the following, the material transfer coefficient related to concentration k_C is determined by dimensional analysis and experiment. The coefficient k_C is a function of several parameters, namely:

- D : diffusion coefficient
- U : flow velocity
- L : distance traveled
- ρ : density
- μ : dynamic viscosity

The material transfer coefficient related to concentration k_C can be written in the general form:

$$k_C = \alpha D^a U^b L^c \rho^d \mu^e$$

k_C depends on 5 variables, with α being a constant and $a, b, c, d,$ and e being unknowns.

Dimensional analysis allows for the solution of certain problems without having to solve equations, thanks to Buckingham's theorem. It is thus possible to construct three dimensionless numbers ($\pi_1, \pi_2,$ and π_3) such that:

$$\pi_1 = \frac{D}{\rho^d \mu^e U^b} ; \pi_2 = \frac{L}{\rho^d \mu^e U^b} ; \pi_3 = \frac{k_C}{\rho^d \mu^e U^b}$$

- **Dimensionless number π_1 :**

$$\pi_1 = \frac{D}{\rho^d \mu^e U^b} = \frac{D \rho}{\mu}$$

$$\text{Now } \nu = \frac{\mu}{\rho} \Rightarrow \pi_1 = \frac{D}{\nu} = Sc^{-1}$$

Sc: Schmidt number, representing the ratio of two molecular diffusivities:

- ν for momentum
- D for mass transfer

- **Dimensionless number π_2 :**

$$\pi_2 = \frac{LU}{\nu} = Re$$

Re: Reynolds number, representing the ratio of inertial forces (by flow velocity U) to viscous forces (ν).

- **Dimensionless number π_3 :**

$$\pi_3 = \frac{k_C}{U} = St, \quad \text{St: Stanton number}$$

Another dimensionless number can be derived:

Sh: Sherwood number, which characterizes mass transfer, $Sh = \frac{k_c L}{D}$

The knowledge of the material transfer coefficient k_c is essential for optimizing the geometric parameters of the system. To evaluate the effect of hydrodynamics and the physical properties of the solution on global mass transfer, experimental results are correlated in the general form:

$$Sh = A \cdot Re^a \cdot Sc^b$$

A: encompasses the geometric characteristics of the system in question.

a: characterizes the flow regime (laminar, turbulent, etc.)

Application exercise

We study the transfer of a species A between an aqueous solution and an air stream. At a specific point in the transfer column, the average compositions in the two phases are: $y_A = 0,12$ and $x_A = 0,21$. The resistance to mass transfer on the gas side accounts for 57% of the total resistance, and the individual mass transfer coefficient on the gas side is given as $k_g = 0,288 \text{ mole/m}^2 \cdot \text{s}$

Calculate:

1. The mass transfer coefficients: K_G ; K_L ; k_l
2. The equilibrium conditions
3. The film thickness on the liquid side

$P = 10^5 \text{ Pa}$; $T = 50^\circ \text{C}$; $D_{AL} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; $C = 0.037 \text{ mol/l}$; Slope of the equilibrium curve 0.65

Solution

1) The mass transfer coefficients

K_G :

The resistance to mass transfer on the gas side represents 57% of the total resistance $\Rightarrow \frac{r_g}{R_g} = 0.57$

we know that $r_g = \frac{1}{k_g}$ and $R_g = \frac{1}{K_G} \Rightarrow \frac{r_g}{R_g} = \frac{K_G}{k_g} = 0.57 \Rightarrow K_G = k_g \times 0.57 = 0.288 \times 0.57 = 0.164 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$

$$K_G = 0.164 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

K_L : The constant m represents the slope of the equilibrium curve $\Rightarrow m = 0.65$

$$K_L = m K_G = 0.65 \times 0.164 = 0.107 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}; \quad K_L = 0.107 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

k_l :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{mk_g} \Rightarrow \frac{1}{k_l} = \frac{1}{K_L} - \frac{1}{mk_g} = \frac{1}{0.107} - \frac{1}{0.65 \times 0.288} = 4$$

$$k_l = 0.25 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

2) The equilibrium conditions

a) y_A^* :

$$y_A^* = m \times X_A = 0.65 \times 0.21 = 0.136$$

$$y_A^* = 0.136$$

b) X_A^* :

$$N_A = K_L(X_A^* - X_A) \rightarrow X_A^* = \frac{N_A}{K_L} + X_A$$

Calculation of N_A :

$$N_A = K_G(Y_A - Y_A^*) = 0.164(0.12 - 0.136) = -0.0026 \text{ mol/m}^2\text{s}$$

$$N_A = -0.0026 \text{ mol/m}^2\text{s}$$

$$X_A^* = \frac{-0.0026}{0.107} + 0.21 = 0.185 \quad X_A^* = 0.185$$

3) The film thickness on the liquid side

Two-film theory : $N_A = k_{l(c)}(C_{Ai} - C_A)$; $k_{l(c)} = \frac{D_l}{\delta_l}$ and $k_{l(c)} = \frac{k_{l(x)}}{C_T}$

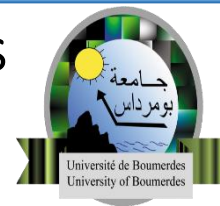
$$\delta_l = \frac{D_l}{k_{l(c)}} = \frac{D_l \times C_T}{k_{l(x)}} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.037 \times 10^3}{0.25} = 0.26 \cdot 10^{-2} \text{ m} \quad ; \quad \delta_l = 2.6 \text{ mm}$$

Useful references

1. D. Defives and A. Rojey, Transfert de matière. Efficacité des opérations de séparation du génie chimique, Technip, Paris, France, 1976
2. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, Transport Phenomena Revised 2nd Edition, JOHN WILEY & SONS, INC. New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto
3. Belgacem Chandoul, Transfert de matière : Cours & Exercices corrigés, Éditions universitaires européennes, 2024
4. Gregory L. Rorrer, James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, 5th Edition, JOHN WILEY & SONS, 2007.



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES
FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Transfert de Matière

Cours

Rédigé par Dr. Saida TOUZOUIRT

Enseignante maitre de conférences classe A

Document élaboré à l'intention des étudiants de licence et ingénieur en génie des procédés

Boumerdes 2025

Préface

Le transfert de matière est un concept central dans le domaine du génie des procédés. Il englobe tous les phénomènes par lesquels une substance se déplace entre milieux ou phases différentes sous l'effet d'un écart de potentiel le plus souvent un gradient de concentration, mais aussi de température ou de pression.

Ce polycopié a pour ambition de fournir les outils fondamentaux permettant de modéliser, comprendre et appliquer ces phénomènes dans le cadre des opérations unitaires (distillation, absorption, séchage, extraction, etc.). Il s'adresse principalement aux étudiants en Licence ou ingénieur en génie des procédés, nécessitant des connaissances en thermodynamique, cinétique chimique et équations différentielles pour maîtriser bilans de matière, et équations de diffusion.

Ce document respecte le programme ministériel résumé en trois chapitres principaux et chaque chapitre est suivi d'un exercice d'application corrigé.

Chapitre 1: Mécanisme de transfert de la matière

Chapitre 2: Diffusion unidimensionnelle stationnaire et quasi-stationnaire

Chapitre 3: Transfert de matière à une interface

Chapitre 1 : Mécanisme de transfert de matière

Table des matières

1.	Introduction	1
a)	Diffusion.....	1
b)	Convection.....	1
2.	Définitions et relations (Rappel).....	1
2.1.	Le système	1
2.2.	Concentrations.....	2
3.	Diffusion moléculaire.....	2
3.1.	Mise en évidence du phénomène.....	2
3.2.	Définition.....	3
3.3.	Densité de flux de diffusion	3
4.	Coefficient de diffusion.....	4
4.1.	1 ^{ère} loi de Fick.....	4
4.2.	Estimation du coefficient de diffusion.....	4
4.2.1.	Milieux gazeux	4
4.2.2.	Milieux liquides.....	5
4.2.3.	Milieux Solides (sur une surface).....	6
4.2.4.	Milieux poreux : On utilise la loi de Knudsen.....	6
	Exercice d'application	6

Introduction

Un phénomène de transfert (ou phénomène de transport) est un phénomène irréversible durant lequel une grandeur physique est transportée par le biais de molécules. Tous les phénomènes de transport ont pour origine l'inhomogénéité d'une grandeur intensive.

Les entités transférées les plus connues sont la chaleur (transfert thermique), la matière (transfert de masse) et la quantité de mouvement (transfert de quantité de mouvement).



Figure 1. Phénomène de transfert

Il existe deux modes principaux de transfert de matière : diffusion et convection.

a) Diffusion

La diffusion est un processus lent : les molécules migrent dans un solide ou dans un fluide considéré comme immobile (écoulement laminaire).

b) Convection

La convection est un processus rapide : les molécules sont entraînées dans un courant de fluide naturel ou forcé (convection naturelle ou forcée).



a



b

Figure 2. Diffusion moléculaire (a) et convection (b)

Définitions et relations (Rappel)

1.1.Le système

On appelle système l'ensemble de la matière située à l'intérieur d'un volume V délimité par une enveloppe fermée de surface externe S . La matière située à l'extérieur de cette surface constitue le milieu extérieur.

Si, durant le temps d'observation, le système n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, on dit qu'il est fermé.

Un système est en équilibre si aucune de ses propriétés macroscopiques n'évolue dans le temps.

Un système est caractérisé par deux catégories de paramètres : des grandeurs extensives, et des grandeurs intensives,

a) Extensivité

On dit d'une grandeur G qu'elle est extensive lorsque la somme des valeurs de cette grandeur pour deux systèmes disjoints est égale à la valeur de la grandeur pour la réunion des systèmes.

$$G(S_1) + G(S_2) = G(S_1 \cup S_2)$$

b) Intensivité

Une grandeur intensive est une grandeur physique dont la mesure peut être faite ponctuellement, parce qu'elle ne dépend pas de la « taille » du système considéré. Elle permet de caractériser l'homogénéité d'un système (pour cette grandeur).

$$G(S_1) = G(S_2) = G(S_1 \cup S_2)$$

On qualifie un système d'homogène si toutes les grandeurs intensives considérées y prennent une valeur identique dans toutes ses sous-parties.

1.2. Concentrations

a) Concentrations massique et molaire :

- Pour un soluté « i » la concentration massique est le rapport entre la masse m_i du soluté et le volume v de solution :

Concentration massique : $\rho_i = m_i / v$ [g/L ou Kg/m³]

- La concentration molaire d'un soluté « i » est notée C_i . Elle est définie par le rapport de la quantité ni de soluté au volume v de solution :

Concentration molaire : $C_i = ni / v$ [mol/L ou mol/m³]

b) Fractions molaire et massique :

La fraction molaire x_i d'un composant « i » est égale au rapport d'une quantité n_i de ce composant sur la quantité de matière totale n du mélange. Il s'agit donc d'une fraction de quantités de matière qui est une grandeur sans dimension.

$$x_i = n_i / n = c_i / c ; \quad \sum x_i = 1$$

La fraction massique w_i d'un composant « i » est égale au rapport d'une masse m_i de ce composant sur la masse totale m du mélange.

$$w_i = m_i / m = \rho_i / \rho ; \quad \sum w_i = 1$$

c) Pression total et pression partielle

Pour un gaz parfait et d'après la loi de Dalton, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles. Soit : $P_{tot} = \sum P_i$ avec $P_i = Y_i \times P_{tot}$

Diffusion moléculaire

1.3. Mise en évidence du phénomène

Considérons deux compartiments adjacents contenant deux gaz différents a et b qui sont à la même température T et la même pression P, séparés par une paroi coulissante.

Lorsqu'on fait glisser la paroi, les gaz "diffusent" de leur récipient d'origine vers le récipient voisin. La diffusion dans le sens de concentration faible induit le transport net des molécules A vers la droite et les molécules B vers la gauche.

Après un certain temps, les concentrations de A et B deviennent uniforme dans tout le milieu.

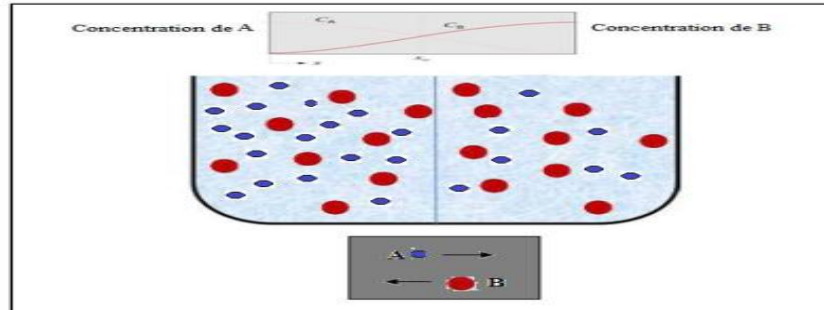


Figure 3. Principe de la diffusion moléculaire

1.4.Définition

La diffusion est le transport microscopique (une migration) de masse comme les atomes, les molécules et les ions dans un milieu sous l'effet des différences de concentration, depuis les zones concentrées en matière vers les zones moins concentrées. Elle désigne la tendance naturelle d'un système à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques en son sein. C'est un phénomène spontané, irréversible conduisant à un équilibre.

1.5.Densité de flux de diffusion

Avant de parler de la densité de flux de diffusion, il est nécessaire de définir ce flux ainsi que la vitesse de déplacement des constituants.

a) Vitesse

On désigne par \vec{v}_i la vitesse moyenne d'une molécule de composant (i) par rapport à un système de coordonnées fixe dans l'espace. Et par \vec{v} , la vitesse moyenne massique du mélange.

$$\vec{v} = \frac{\sum_i^n \rho_i \vec{v}_i}{\sum \rho_i}$$

Pour un mélange binaire A et B : $\vec{v} = \frac{\rho_A \vec{v}_A + \rho_B \vec{v}_B}{\rho}$ [Kg/m².s]

La vitesse moyenne molaire du mélange \vec{v}^* est défini par :

$$\vec{v}^* = \frac{\sum C_i \vec{v}_i}{\sum C_i} = \frac{C_A \vec{v}_A^* + C_B \vec{v}_B^*}{C}$$

La vitesse de diffusion d'un constituant « i » est définie d'un point de vue massique et molaire:

$\vec{v}'_i = \vec{v}_i - \vec{v}$ Vitesse de diffusion massique

$\vec{v}^{*'}_i = \vec{v}_i - \vec{v}^*$ Vitesse de diffusion molaire

b) Densité de flux de matière

C'est la quantité de matière (la masse ou le nombre de mole) transférée par unité de temps et de surface (normale à la direction du transfert) :

$$J = \frac{dm}{dS \cdot dt}; J^* = \frac{dn}{dS \cdot dt} \text{ (kg.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \text{ ou mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

La densité de flux est calculée comme suit :

La densité de flux de transfert (ou absolue) massique : $\vec{n}_i = \rho_i \vec{v}_i$

La densité de flux de transfert (ou absolue) molaire : $\vec{N}^*_i = C_i \vec{v}_i^*$

La densité de flux de diffusion massique : $\vec{J}_i = \rho_i \vec{v}'_i = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v})$

La densité de flux de diffusion molaire : $\vec{J}^*_i = C_i \vec{v}^*_i = C_i (\vec{v}_i - \vec{v}^*)$

Coefficient de diffusion

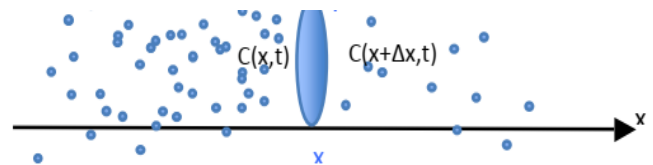
4.1. 1^{ère} loi de Fick

La première loi de Fick dit que le nombre ΔN de molécule de soluté qui passe à travers S pendant l'intervalle $[t, t+\Delta t]$ est proportionnel au taux de variation de $C(x,t)$ avec x .

$$\frac{dC}{dx}(x, t) \cong \frac{\Delta C}{\Delta x}(x, t) = \frac{C(x + \Delta x, t) - C(x, t)}{\Delta x}$$

Ecrivons ΔN qui passent à travers S pendant l'intervalle $[t, t+\Delta t]$, fusant intervenir une constante de proportionnalité notée D .

ΔN est donc proportionnel à cette dérivé, mais il doit aussi être proportionnel à Δt et à S .



$$\Delta N(x, t) = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}(x, t) S \Delta t$$

Si on suppose que Δx et Δt sont très petits, la densité de flux $J^*(x,t)$ sera alors écrite :

$$J^*(x, t) = -D \frac{\partial C}{\partial x}(x, t)$$

C'est la 1^{ère} loi de Fick où D est le coefficient de diffusion ou diffusivité.

4.2. Estimation du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est défini pour un composé dans un milieu : D_{ij} (unité $m^2.s^{-1}$) est le coefficient de diffusion du composé i dans le milieu j . Il dépend de la pression et de la température. Les coefficients de diffusion peuvent être trouvés dans la littérature ou calculés à l'aide de corrélations.

4.2.1. Milieux gazeux

Plusieurs lois sont proposées pour estimer le coefficient de diffusion dans un milieu gazeux

a) Théorie cinétique des gaz :

Le coefficient de diffusion binaire ne dépend que de l'interaction entre i et j (même si d'autres espèces sont présentes). La méthode de Chapman-Enskog permet de l'exprimer sous la forme suivante :

$$D_{ij} = \frac{3}{8} \left(\frac{Nk^3}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\left(T^3 \frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right)^{1/2}}{p \sigma^2 \Omega_{ij}^*}$$

Avec

N : nombre d'Avogadro ; k : constante de Boltzmann

T : température ; M : masse molaire

P : pression ; σ : Paramètre de Lennard-Jones

Ω_{ij}^* : intégrale de collision réduite par sa valeur pour la collision de sphères dures et proche de 1

L'équation simplifiée est comme suit :

$$D_{ij} = 1.8583 \cdot 10^{-7} \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{p \sigma^2 \Omega_{ij}^*}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \Omega_{ij}^* = f \left(\frac{K_B T}{\varepsilon_{AB}} \right) \quad \text{tel que} \quad \frac{\varepsilon_{AB}}{K_B} = \left(\frac{\varepsilon_A \times \varepsilon_B}{K_A \times K_B} \right)^{1/2}$$

b) Relations semi-empiriques :

- Equation de Gilliland :

$$D_{ij} = 4.3 \cdot 10^{-7} \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{p \left(\sum V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)^2}$$

V_i et V_j sont les volumes de diffusion atomique des éléments i et j

- Equation d'Arnold :

$$D_{ij} = 8.4 \cdot 10^{-7} \frac{T^{5/2}}{p \left(\sum V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)^2} \times \frac{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{T + S_{ij}}$$

S_{ij} est la constante de Sutherland

$$\frac{D_{ij} (Arnold)}{D_{ij} (Gilliland)} = 1.953 \frac{T}{T + S_{ij}}$$

4.2.2. Milieux liquides

La méthode la plus aboutie pour les liquides fait appel à la dynamique moléculaire, méthode numérique très lourde à mettre en œuvre. On se contente généralement de la loi de Stokes-Einstein. Cette loi n'est en principe valide que lorsque la molécule i est notablement plus grosse que celles constituant le solvant j :

$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi r_i \mu_j}$$

μ : est la viscosité dynamique. Le rayon de la sphère est choisi de telle façon que son volume soit égal au volume molaire V :

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

4.2.3. Milieux Solides (sur une surface)

Les mécanismes de diffusion sont du type brownien. Ils sont donc décrits par une loi de Fick. Le saut d'un site du réseau cristallin à un autre se fait par franchissement d'une barrière de potentiel grâce à l'agitation thermique.

Le coefficient de diffusion surfacique varie entre 10^{-9} et 10^{-8} m²/s

4.2.4. Milieux poreux : On utilise la loi de Knudsen

$$D_{ki} = 194 \frac{\varepsilon}{a_s \rho_s} \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2}$$

ρ : la masse volumique du solide, a_s : Surface spécifique du solide, et ε : Porosité du milieu poreux

Exercice d'application

Un mélange gazeux formé d'oxygène et de dioxyde de carbone à une température de 21°C et 1140mmHg. Sachant que ce gaz est composé de 40% en mole d'oxygène, calculer :

1. Masse molaire moyenne du mélange
2. Concentrations massiques d'oxygène et du mélange
3. Déduire la concentration molaire du mélange
4. Concentration molaire de dioxyde de carbone
5. La pression partielle d'oxygène en atmosphère
6. Le rapport molaire de dioxyde de carbone en %

La vitesse moyenne massique sachant que $v_{O_2} = 0,08\text{cm/s}$ et $v_{CO_2} = -0,02\text{cm/s}$

Solution

- 1) Masse molaire moyenne du mélange

$$M = \sum y_i \times M_i = y_{O_2} \times M_{O_2} + y_{CO_2} \times M_{CO_2}$$

Calcul de y_{CO_2}

$$\sum y_i = 1 \Rightarrow y_{O_2} + y_{CO_2} = 1 \Rightarrow y_{CO_2} = 1 - y_{O_2}$$

AN : $y_{CO_2} = 1 - 0,4 = 0,6$

$y_{CO_2} = 0,6$

$M = 0,4 \times 32 + 0,6 \times 44 = 39,2$ g/mol

$M = 39,2$ g/mol

2) Concentrations massiques d'oxygène et du mélange

• Concentration massique d'oxygène :

$$\rho_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{V} \quad \text{or,} \quad M_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{n_{O_2}} \quad \text{et} \quad PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\rho_{O_2} = \frac{M_{O_2} \times n_{O_2} \times P}{n \times R \times T}; \quad \text{on sait que } y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n} \Rightarrow n_{O_2} = y_{O_2} \times n$$

$$\rho_{O_2} = \frac{M_{O_2} \times y_{O_2} \times n \times P}{n \times R \times T} = \frac{M_{O_2} \times y_{O_2} \times P}{R \times T} = \frac{32 \times 0.4 \times 1140 / 760}{0.082 \times (21 + 273)} = 0.796 \text{ g/l}$$

$$\rho_{O_2} = 0.796 \text{ g/l}$$

• Concentration massique du mélange

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{or,} \quad M = \frac{m}{n} \quad \text{et} \quad PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\rho = \frac{M \times n \times P}{n \times R \times T} = \frac{M \times P}{R \times T} = \frac{39.2 \times 1140 / 760}{0.082 \times (21 + 273)} = 2.439 \text{ g/l}$$

$$\rho = 2.439 \text{ g/l}$$

3) Dédire la concentration molaire du mélange

$$\text{On sait que } \rho = C \times M \Rightarrow C = \frac{\rho}{M} = \frac{2.439}{39.2} = 0.062 \text{ mol/l}$$

$$C = 0.062 \text{ mol/l}$$

4) Concentration molaire de dioxyde de carbone

$$C_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V} \quad \text{et} \quad y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n} = \frac{C_{CO_2}}{C} \Rightarrow C_{CO_2} = y_{CO_2} \times C = 0.6 \times 0.062 = 0.037 \text{ mol/l}$$

$$C_{CO_2} = 0.037 \text{ mol/l}$$

5) La pression partielle d'oxygène en atmosphère

$$P_i = y_i \times P \Rightarrow P_{O_2} = y_{O_2} \times P = 0.5 \times 1140 = 456 \text{ mmHg} = 0.6 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = 0.6 \text{ atm}$$

6) Le rapport molaire de dioxyde de carbone en

$$R_n = \frac{n_{CO_2}}{n_{O_2}}; \quad y_i = \frac{n_i}{n} \Rightarrow y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n} \quad \text{et} \quad y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n}$$

$$n_{O_2} = y_{O_2} \times n \quad \text{et} \quad n_{CO_2} = y_{CO_2} \times n$$

$$R_n = \frac{y_{CO_2} \times n}{y_{O_2} \times n} = \frac{y_{CO_2}}{y_{O_2}} = \frac{0.6}{0.4} = 1.5$$

$$R_n = 150\%$$

7) La vitesse moyenne massique sachant que $\vec{v}_{O_2} = 0,08 \text{ cm/s}$ et $\vec{v}_{CO_2} = -0,02 \text{ cm/s}$

$$\vec{v} = \frac{\sum \rho_i \times \vec{v}_i}{\sum \rho_i} = \frac{\rho_{O_2} \times \vec{v}_{O_2} + \rho_{CO_2} \times \vec{v}_{CO_2}}{\rho}$$

Calcul de ρ_{CO_2}

$$\rho_{CO_2} = \rho - \rho_{O_2} = 2.439 - 0.796 = 1.643 \text{ g/l}$$

$$\rho_{CO_2} = 1.643 \text{ g/l}$$

$$\vec{v} = \frac{0.796 \times 0.08 + 1.634 \times (-0.02)}{2.439} = 0.012 \text{ cm/s}$$

$$\vec{v} = 0.012 \text{ cm/s}$$

Chapitre 2 : Diffusion unidimensionnelle stationnaire et quasi-stationnaire

Table des matières

1.1.	Principe de conservation de la masse.....	9
1.2.	Equation de continuité.....	9
2.1.	Bilan de matière totale	9
2.2.	Bilan de matière pour un constituant	10
3.	Cas d'application en régime permanent.....	11
3.1.	Transfert diffusif.....	11
3.2.	Transfert d'un élément à travers un film gazeux stagnant	12
3.3.	Contre diffusion équimolaire.....	13
4.	Equation de continuité générale :.....	14
5.	Transfert de matière avec réaction chimique	14
5.1.	Réaction hétérogène (Réaction catalytique).....	14
5.2.	Réaction homogène	15
6.	Transfert diffusif en régime transitoire	15
	Exercice d'application.....	16

1. Conservation de masse -Equation de continuité (globale et partielle) :

Un bilan de matière (parfois simplement bilan matière) est l'application du principe de conservation de la masse à l'analyse d'un système. En analysant soigneusement les flux de matière entrant et sortant, un bilan matière permet d'identifier et de déterminer la composition chimique de flux de matière.

1.1. Principe de conservation de la masse

La conservation de la masse (ou de Lavoisier) est une loi fondamentale de la chimie et de la physique. C'est le principe selon lequel ni la transformation physique ni les réactions chimiques ne créent ou ne détruisent la masse dans un système isolé. Selon ce principe, les réactifs et les produits dans une réaction chimique doivent avoir des masses égales.

1.2. Equation de continuité

En mécanique des fluides, le principe de conservation de la masse peut être décrit par l'équation de continuité sous plusieurs formes différentes : locale conservative (dérivée en temps normale), locale non conservative (la dérivée en temps suit la particule dans son mouvement), ou intégrale. Suivant les problèmes posés, c'est l'une ou l'autre de ces équations qui pourra être retenue, toutes étant équivalentes.

Tableau 1. Différentes formes de l'équation de continuité

Forme	Equation	Utilisation
Forme locale	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$	Adaptée aux problèmes stationnaires
Forme intégrale	$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV(t) = 0$	Masse du fluide dans un volume bien délimité est constante
Fluide incompressible	$\text{div}(\vec{v}) = 0$	Densité est invariante

2. Bilans de matière :

Le transfert de matière résulte généralement d'une diffusion et d'une convection.

La densité de flux de transfert pour l'espèce A, composé du flux diffusif et le flux convectif est écrit comme suit :

$$N_A = J_A^* + X_A(N_A + N_B) \dots\dots\dots(*)$$

N_A : densité de flux de transfert

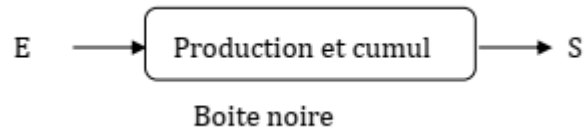
J_A^* : densité de flux de diffusion

$X_A(N_A + N_B)$: densité de flux de convection ou transport

2.1. Bilan de matière totale

Considérons une boîte noire qui représente un équipement de chimie industrielle. Le bilan de masse totale sur un élément de volume de cet équipement considère que la masse totale qui entre est égale à la masse totale qui sort de cet élément de volume. Etant donné que les équipements chimiques impliquent des réactions chimiques qui sont responsables de la production ou consommation d'une

espèce chimique dans le volume considéré mais aussi d'un cumul de ces dernières dans le même élément de volume, on a le bilan matière total suivant :



$$\text{Entrée} - \text{Sortie} = \text{Accumulation} - \text{Production}$$

A partir du moment où le bilan matière a été établi, il peut être développé pour obtenir une équation de continuité qui traduit le principe de conservation de masse.

L'équation de continuité peut se présenter sous plusieurs formes dont la plus couramment utilisée est de la forme suivante :

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

2.2. Bilan de matière pour un constituant

L'équation générale pour un mélange binaire peut être établie à partir d'un bilan de matière sur un élément différentiel ou fini. C'est l'exemple d'un cube de volume ΔV tel que

$$\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

On s'intéresse au passage d'une espèce A à travers un élément de volume ΔV . On considère le mouvement de l'espèce A dans un système tridirectionnel et le flux est perpendiculaire à la section de passage. Le passage de l'espèce A à travers l'élément de volume ΔV est schématisé comme suit :

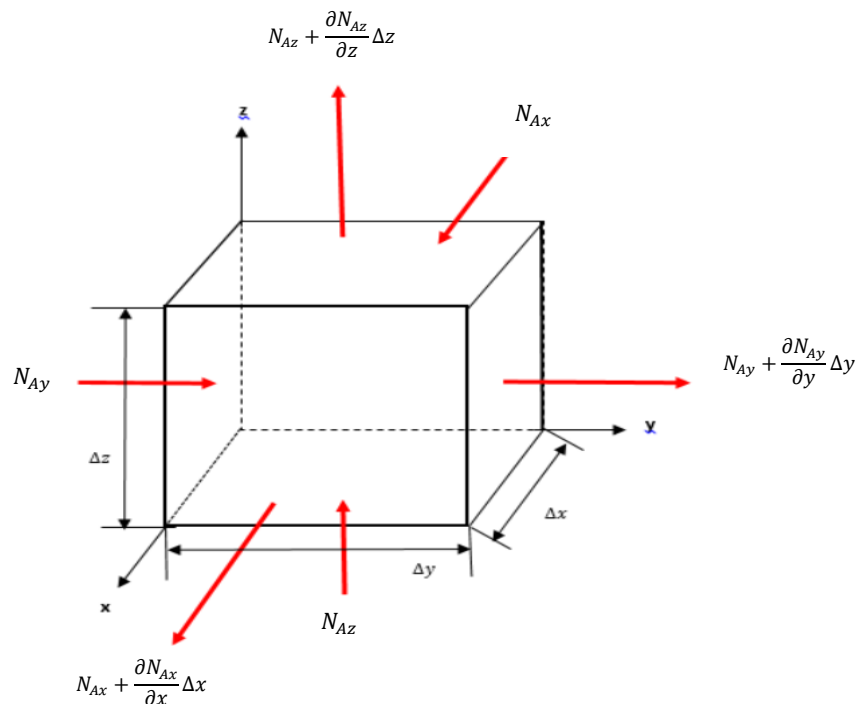


Figure 4. Schéma représentatif du transfert d'un élément A à travers un volume ΔV

Un bilan de matière massique pour un mélange binaire (A+B) sera établi.

Etape 1 : Entré

- Selon l'axe ox : $J_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t$
- Selon l'axe oy : $J_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t$
- Selon l'axe oz : $J_z \cdot \Delta y \cdot \Delta x \cdot \Delta t$

Etape 2 : Sortie

- Selon l'axe ox : $(J_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z) \Delta t$
- Selon l'axe oy : $(J_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z + \frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta x \Delta y \Delta z) \Delta t$
- Selon l'axe oz : $(J_z \cdot \Delta y \cdot \Delta x + \frac{\partial J_z}{\partial z} \Delta x \Delta y \Delta z) \Delta t$

$$\begin{aligned} \text{Entré} - \text{sortie} &= \cancel{J_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t} + \cancel{J_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t} + \cancel{J_z \cdot \Delta y \cdot \Delta x \cdot \Delta t} - \left(\cancel{J_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z} + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \right) \Delta t - \\ &\left(\cancel{J_y \cdot \Delta x \cdot \Delta z} + \frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta x \Delta y \Delta z \right) \Delta t - \left(\cancel{J_z \cdot \Delta y \cdot \Delta x} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \Delta x \Delta y \Delta z \right) \Delta t = - \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \end{aligned}$$

$$\text{Entré} - \text{sortie} = - \text{div} (J) \cdot \Delta V \Delta t$$

Etape 3 : Production / consommation

Production = $R \Delta V \Delta t$; R : Vitesse de la réaction

Etape 4 : accumulation

Accumulation = $\Delta \rho \Delta V$

Le bilan de matière est donc :

$$\frac{\Delta \rho_A}{\Delta t} = - \text{div} (J_A) + R$$

Par analogie on peut avoir les équations de continuité massiques et molaires :

$$\frac{d\rho}{dt} = - \text{div} (n_A) + R ; \quad \frac{dC_A}{dt} = - \text{div} (J_A^*) + R ; \quad \frac{dC_A}{dt} = - \text{div} (N_A) + R$$

3. Cas d'application en régime permanent

3.1. Transfert diffusif

Lorsque le transfert suit le mode de diffusion seulement dans ce cas la convection est nulle

L'équation devienne :

$$N_A = J_A^* + \cancel{X_A(N_A + N_B)} \Rightarrow N_A = J_A^* = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Fick})$$

- **Applications aux différentes géométries**

Pour une diffusion selon une seule dimension (unidirectionnelle) l'expression de flux molaire en fonction de la distance, pour différentes géométries, est donnée comme suit :

Tableau 2. Expression de flux selon les différentes géométries

Mur plan d'épaisseur $z_2 - z_1$	Cylindre creuse de rayon intérieur r_1 et extérieur r_2 et une longueur L avec une diffusion dans la direction radiale	Sphère creuse de rayon intérieur r_1 et extérieur r_2 avec une diffusion dans la direction radiale
$J^* = -D_{AB} \frac{C_2 - C_1}{Z_2 - Z_1}$	$\phi^* = -2\pi L D_{AB} \frac{C_2 - C_1}{\ln(r_2/r_1)}$	$\phi^* = -4\pi r_1 r_2 D_{AB} \frac{C_2 - C_1}{(r_2 - r_1)}$

3.2. Transfert d'un élément à travers un film gazeux stagnant

Soit un tube vertical de petit diamètre qui contient un liquide A dont l'interface correspond à la hauteur $z = z_1$. Le liquide A commence à s'évaporer dans la portion du tube dans laquelle est contenu un gaz B. On envoie un courant de gaz B pour éviter que le gaz A ne se déplace et déplace par conséquent le gaz B vers l'extérieur. Le gaz B est donc maintenu tout le temps dans le tube et se comporte comme étant immobile.

D'autre part, le gaz B est envoyé pour dégager A à sa sortie, par conséquent la concentration de A à la sortie est nulle.

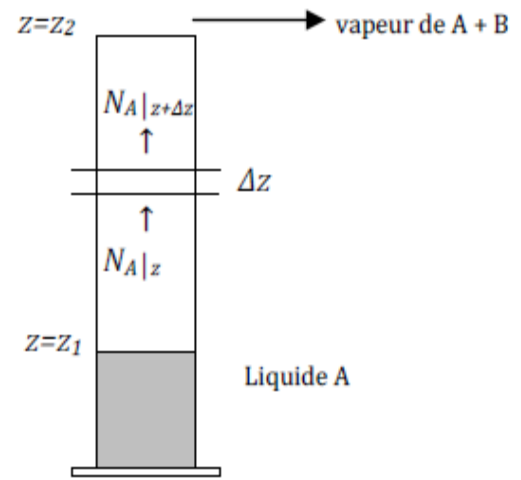


Figure 5. Schéma représentatif d'un transfert à travers un gaz stagnant

Suppositions

- a) B immobile
- b) Etat stable C_A ne dépend pas du temps,
- c) Une seule direction z ,
- d) Pas de réaction chimique,
- e) C_A à la sortie du tube c'est-à-dire à $z = z_2$ est nulle,
- f) L'élément B n'est pas absorbé par le liquide ; la fraction molaire de B dans le liquide est nulle.

Bilan de matière

Entré – sortie = Accumulation – production

Le transfert de matière dans une seule direction oz .

Entré : $N_A \Delta S \Delta t$

Sortie : $(N_A + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z}) \Delta S \Delta t$

Production : $R \Delta V \Delta t$

Accumulation : $\Delta C \Delta V$

Bilan de matière : $N_A \Delta S \Delta t - (N_A + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z}) \Delta S \Delta t = R \Delta V \Delta t - \Delta C \Delta V$

Après simplification de l'équation de continuité on obtient :

$$-\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0 \Rightarrow N_{Az} \text{ est constante}$$

D'après l'équation (*) $N_A = J_A^* + X_A(N_A + N_B) \Rightarrow N_A = \frac{J_A^*}{1-X_A}$

En faisant appel à la loi de Fick :

$$J_A^* = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial Z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} = -D_{AB} C \frac{dX_A}{dz}$$

Donc : $N_A = -\frac{D_{AB} \cdot C}{1-X_A} \cdot \frac{dX_A}{dz}$

L'intégrale donne :

$$N_A = \frac{-D_{AB} C}{z_2 - z_1} \ln \left(\frac{1 - X_{A1}}{1 - X_{A2}} \right)$$

3.3. Contre diffusion équimolaire

Soit deux ballons reliés par un tube bouché au niveau de son milieu par un robinet. Le ballon A contient le gaz A et le ballon B contient le gaz B. Si à un moment donné, on enlève le bouchon qui sépare les deux gaz A et B, il y aura mélange entre A et B qui, avec le temps, deviendra uniforme. Cependant, si le même nombre de A et de B se dirige l'un vers l'autre, c'est-à-dire en sens opposés, on conclut qu'il s'agit du phénomène de la contre diffusion équimolaire. En d'autres termes, le flux de B est égal à celui de A en valeur absolue.

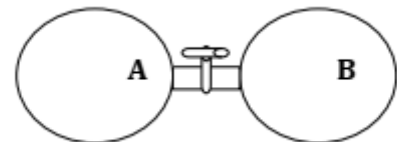


Figure 6. Schéma représentatif d'une contre diffusion

Suppositions

- a) Contre diffusion équimolaire.
- b) Pas de réaction chimique entre A et B.
- c) Une seule direction de diffusion (z).
- d) Etat stable (c'est-à-dire que l'étude ne se fait pas à l'ouverture du robinet)

Bilan de matière

Entrée – sortie = Accumulation – production

Le transfert de matière dans une seule direction oz.

Entrée : $N_A \Delta S \Delta t$

Sortie : $(N_A + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z}) \Delta S \Delta t$

Production : $R \Delta V \Delta t$

Accumulation : $\Delta C \Delta V$

Bilan de matière : $N_A \Delta S \Delta t - (N_A + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z}) \Delta S \Delta t = R \Delta V \Delta t - \Delta C \Delta V$

Après simplification de l'équation de continuité on obtient :

$$-\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0 \Rightarrow N_{Az} \text{ est constante}$$

Et sachant que $N_A = -N_B$, on aura :

$$N_A = J_A^* = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

L'intégrale donne :

$$N_A = \frac{D_{AB} (C_{A1} - C_{A2})}{z_2 - z_1}$$

4. Equation de continuité générale :

$$N_A = J_A^* \mp \sum N_j = -D_{AB}C \frac{dX_A}{dz} + (N_A + N_B + N_C + \dots) X_A$$

Posons $\alpha_A = \frac{N_A}{\sum N_j} = \frac{N_A}{N_A + N_B + N_C + \dots}$

$\Rightarrow \sum N_j = \frac{N_A}{\alpha_A}$

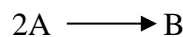
Remplaçons 1 dans 2 :

$$N_A = \frac{D_{AB}C \alpha_A}{e} \ln\left(\frac{\alpha_A - X_{A2}}{\alpha_A - X_{A1}}\right)$$

5. Transfert de matière avec réaction chimique

5.1. Réaction hétérogène (Réaction catalytique)

On considère une réaction catalytique entre un gaz A et un catalyseur solide qui donne le produit B selon la réaction suivante :



1^{er} cas : Réaction rapide

La réaction est considérée rapide, instantané et irréversible, dès que le réactif A touche le catalyseur (Surface) il se transforme en produit B donc la fraction molaire de A sur la surface du catalyseur (Z_2) est nulle. L'équation générale de la densité de flux devienne :

$$N_A = \frac{D_{AB}C \alpha_A}{e} \ln\left(\frac{\alpha_A}{\alpha_A - Y_{A1}}\right)$$

2^{ème} cas : Réaction lente

On prend le cas de la réaction l'ordre 1 : $N_A = K \cdot C_A = K \cdot C \cdot Y_A$

La réaction chimique intervient toujours sur la surface du catalyseur, donc :

$$Y_{A2} = \frac{N_A}{K \cdot C}$$

En remplaçant Y_{A2} dans l'équation générale :

$$N_A = \frac{D_{AB}C \alpha_A}{e} \ln\left(\frac{\alpha_A - \frac{N_A}{K \cdot C}}{\alpha_A - Y_{A1}}\right)$$

La résolution de cette équation nous donne :

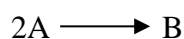
$$N_A = \frac{D_{AB}C \alpha_A / e}{1 + D_{AB} / K \cdot e} \ln\left(\frac{1}{1 - \frac{Y_{A1}}{\alpha_A}}\right)$$

- Relation entre N_A et N_B :

On utilisant les coefficients stœchiométriques :

$$-\frac{N_A}{\text{coeffi stœchiométrique de A}} = +\frac{N_B}{\text{coeffi stœchiométrique de B}} \Rightarrow -\frac{N_A}{2} = N_B$$

- Application pour la réaction étudiée :



$$\alpha_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} = 2$$

L'équation de la densité de flux devienne :

- Réaction rapide

$$N_A = \frac{2 \cdot D_{AB} C}{e} \ln\left(\frac{2}{2 - Y_{A1}}\right)$$

- Réaction lente

$$N_A = \frac{D_{AB} C^2 / e}{1 + D_{AB} / K \cdot e} \ln\left(\frac{2}{2 - Y_{A1}}\right)$$

5.2. Réaction homogène

Hypothèses :

- 1) Unidirectionnel (selon Z)
- 2) Stationnaire ($C_A = C_{st}$)
- 3) A très dilué dans B
- 4) AB présent en petites quantité

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}, \text{ et d'après le bilan de matière: } \frac{dC_A}{dz} = R_A$$

Choisissant la réaction d'ordre 1 :

$$R_A = -K \cdot C_A \Rightarrow -D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + K C_A = 0$$

Conditions aux limites :

À $Z = 0$, $C_A = C_{A0}$ et à $Z = 1$; le fond est imperméable, donc $N_A = 0$

On obtient l'équation suivante

$$N_{A0} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{L} \left(\frac{KL^2}{D_{AB}}\right)^{1/2} \text{th} \left(\frac{KL^2}{D_{AB}}\right)^{1/2}$$

6. Transfert diffusif en régime transitoire

$$N_A = -D_{AB} C \frac{dX_A}{dz} + (N_A + N_B) X_A \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{D'après le bilan de matière: } \frac{dC_A}{dt} + \frac{dN_A}{dz} = R_A \dots\dots\dots(2)$$

Remplaçant (1) dans (2) :

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} + \frac{d}{dz} \left[-D_{AB} C \frac{dX_A}{dz} + (N_A + N_B) X_A \right] &= R_A \\ \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} - D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{d}{dz} (N_A + N_B) X_A &= R_A \end{aligned}$$

Or, on sait que : $N_A = C_A \cdot v_A$

Donc :

$$\frac{dC_A}{dt} - D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{d}{dz} (C_A v^*) = R_A$$

Supposant que la vitesse est négligeable et que la réaction est nulle :

$$\frac{dC_A}{dt} = D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} \quad \text{C'est la 2ème loi de Fick}$$

Exercice d'application

Une méthode de séparation de l'hélium d'un gaz naturel par diffusion est basée sur le fait que le pyrex est pratiquement imperméable à tous les gaz sauf à l'hélium. Un réservoir rectangulaire de longueur 1m et d'épaisseur 5cm referme ce gaz qui est considéré comme parfait.

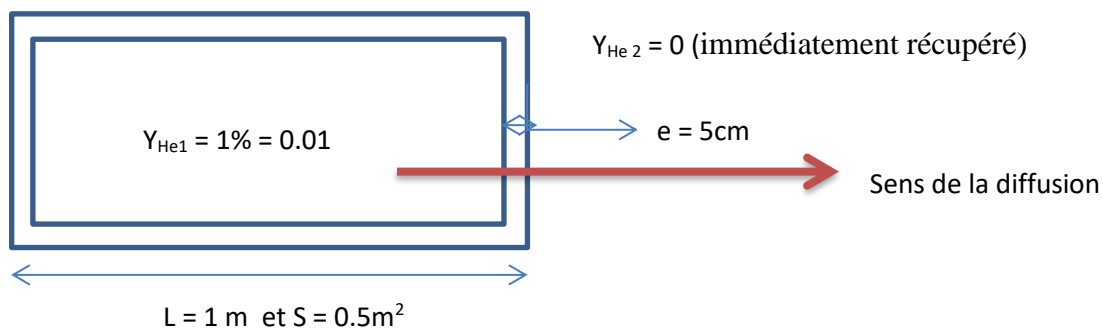
Le gaz contient 1% en mole d'hélium qui diffuse à travers une section de 0,5m² de surface et est immédiatement récupéré.

1. Schématiser les données de l'exercice
2. Trouver l'expression de la densité de flux de transfert
3. Calculer la densité de flux de transfert
4. Calculer le temps nécessaire pour récupérer 90% d'hélium
5. Donner les conditions pour minimiser ce temps de moitié.

$$P = 2\text{atm} ; T = 800\text{K} ; D = 2.10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

Solution

Schématiser les données de l'exercice



1) Trouver l'expression de la densité de flux de transfert

$$N_A = J_A^* + y_A(N_A + N_B)$$

On désigne l'hélium par A. le transfert est par diffusion donc la convection est nulle \Rightarrow

$$X_A(N_A + N_B) = 0 \Rightarrow N_A = J_A^*$$

En faisant appel à la loi de Fick : $J_A^* = -D \frac{\partial C_A}{\partial z} = -D \frac{dC_A}{dz}$

A pression et température constante, $C_A = y_A \cdot C \Rightarrow J_A^* = -DC \frac{dy_A}{dx}$

Donc : $N_A = - \frac{D \cdot C}{dx} dy_A \Rightarrow N_A \cdot dx = -D \cdot C \cdot dy_A$

L'intégration : $N_A \cdot \int_0^e dx = -DC \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} dy_A$

$$N_A \cdot e = -DC (y_{A2} - y_{A1}) \Rightarrow N_A = \frac{DC (y_{A2} - y_{A1})}{e}$$

2) Calculer la densité de flux de transfert

$$N_A = \frac{DC (y_{A_2} - y_{A_1})}{e}$$

- Calcul de C :

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = C = \frac{P}{RT} = \frac{2}{800 \times 0.082} = 0.03 \text{ mol/l}$$

$$N_A = \frac{-2 \times 10^{-8} \times 0.03 \times 10^3 (0 - 0.01)}{5 \times 10^{-2}} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$$

3) Calculer le temps nécessaire pour récupérer 90% d'hélium

$$N_A = \frac{dn_A}{S \cdot dt} \Rightarrow dt = \frac{dn_A}{N_A \cdot S}$$

$$\text{Or : } C_A = \frac{n_A}{V} \Rightarrow n_A = C_A \cdot V \Rightarrow dn_A = dC_A \cdot V \text{ et } y_A = \frac{C_A}{C} \Rightarrow C_A = y_A \cdot C \Rightarrow dC_A = dy_A \cdot C$$

$$\text{Donc : } dn_A = C \cdot V \cdot dy_A$$

$$\text{On sait que } V = S \cdot l \text{ (l : la longueur du réservoir)} \Rightarrow dn_A = C \cdot S \cdot l \cdot dy_A$$

$$dt = \frac{S \cdot l \cdot C \cdot dy_A}{N_A \cdot S} = \frac{l \cdot C \cdot dy_A}{N_A}$$

$$\int_0^t dt = \int_{y_{A1}}^{y'_{A1}} \frac{l \cdot C \cdot dy_A}{N_A} \Rightarrow t = \frac{l \cdot C (y'_{A1} - y_{A1})}{N_A}$$

(y'_{A1} : est la fraction molaire d'hélium après récupération de 90%)

- Calcul de y'_{A1} :

$$y_{A1} = 0.01 \Rightarrow y'_{A1} = 0.01 \cdot 0.9 = 0.009$$

$$t = \frac{1.0,03 \cdot 10^3 (0,009 - 0,01)}{1,2 \cdot 10^{-7}} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ s} = 69,444 \text{ h} = 2,89 \text{ jours} \quad ; \quad t \cong 3 \text{ jours}$$

4) Donner les conditions pour minimiser ce temps de moitié

$$t = \frac{n_A}{N_A \cdot S} = \frac{V \cdot C_A}{N_A \cdot S}$$

Pour minimiser le temps de moitié nous devons modifier les dimensions du réservoir donc le temps dépendra du volume et de la surface :

$$t \sim \frac{V}{S} \text{ donc pour minimiser le temps de moitié il faut :}$$

- Soit Minimiser le volume de moitié :

$$t \sim \frac{V}{S} = \frac{V}{2 \cdot S} \text{ or que } \frac{V}{S} = l \text{ donc : } l \sim \frac{l}{2} = \frac{1\text{m}}{2} = 0.5\text{m}$$

- Soit doubler la surface :

$$S = 2 \cdot 0,5\text{m}^2 = 1\text{m}^2$$

Les dimensions du réservoir pour diminuer le temps de moitié sont :

- Soit : une surface de 1 m² et une longueur de 1m
- Ou : une surface de 0,5m² et une longueur de 0,5m

CHAPITRE 3 : Transfert de matière à une interface (entre phases)

Table des matières

1. Introduction	18
2. Coefficient de transfert de matière	18
3. Théorie du double film	19
4. Théorie de la pénétration	20
5. Théorie du renouvellement de l'interface.....	21
6. Analyse dimensionnelle.....	21
Exercice d'application.....	23

1. Introduction

Dans la plupart des opérations de séparation, le système est constitué par un ensemble de deux phases dont l'une est dispersée sous forme de gouttes, de bulles, de particules solides ou de films. Les transferts ont souvent lieu à une interface : l'interface peut être chimiquement réactive (électrode en électrochimie, catalyseur, adsorbant, etc.) ou aussi être physiquement responsable d'une libération de matière (solubilisation, évaporation, etc.) ou d'une consommation (absorption, condensation, etc.). Dans un tel système, le mouvement des fluides est extrêmement complexe et on est obligé d'avoir recours à des modèles pour représenter au mieux les caractéristiques du transfert.

2. Coefficient de transfert de matière

a) Flux de transfert à l'interface

A une interface, la densité de flux de transfert de matière peut s'écrire :

$$N_A = k \Delta C_A$$

ΔC_A est la différence de concentration entre la concentration moyenne du constituant A dans la phase considérée et sa concentration à l'interface :

$$\Delta C_A = C_A - C_{Ai}$$

k est le coefficient de transfert de matière (en m/s).

b) Equations du coefficient de transfert de matière

Le coefficient de transfert de matière est ainsi un outil simple à utiliser pour décrire le transfert à une interface. Le coefficient de transfert de matière est défini en rapportant le flux interraccial a une différence de concentrations caractéristiques :

$$k = \frac{N_A}{\Delta C_A}$$

Le coefficient de transfert ; k est analogue à une conductance en électricité ; son inverse est la résistance de transfert.

c) Transfert entre deux phases gaz/liquide

La figure ci-contre donne le diagramme de phases avec les fractions molaires en phase gazeuse et en phase liquide dans le cas d'un transfert de matière entre un gaz et un liquide. C'est le cas de la dissolution (absorption) d'un gaz par un liquide par exemple.

On définit :

X_A^* est la fraction molaire de A dans la phase liquide qui serait en équilibre avec la fraction molaire de A dans la phase gazeuse y_A ,

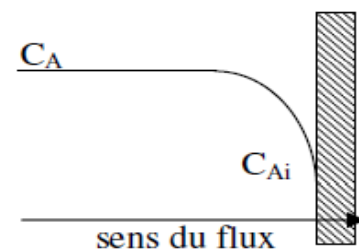


Figure 7. Flux de transfert à l'interface

y_A^* la fraction molaire de A dans la phase gazeuse qui serait en équilibre avec la fraction molaire de A dans la phase liquide x_A .

k_x et k_y sont les coefficients de transfert particulier de A respectivement dans la phase liquide et gazeuse.

K_x et K_y sont les coefficients de transfert globaux de A respectivement dans la phase liquide et gazeuse.

On trouve :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_y m}$$

$$\text{Donc } K_x = mK_y$$

m , peut être calculé à partir de la connaissance de l'équilibre de A entre les deux phases (constante de Henry dans le cas de la dissolution de O2 dans l'eau, par exemple).

3. Théorie du double film

La théorie du double film de Lewis et Whitman (1924) suppose que la résistance au transfert est localisée dans deux films d'épaisseurs δ_G et δ_L placés en série de part et d'autre de l'interface où l'on postule l'équilibre thermodynamique. Dans chacun de ces films, on suppose que l'écoulement est laminaire et que le transfert de matière est gouverné par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire. Au-delà de ce film, l'écoulement est tel que les compositions sont considérées comme uniformes.

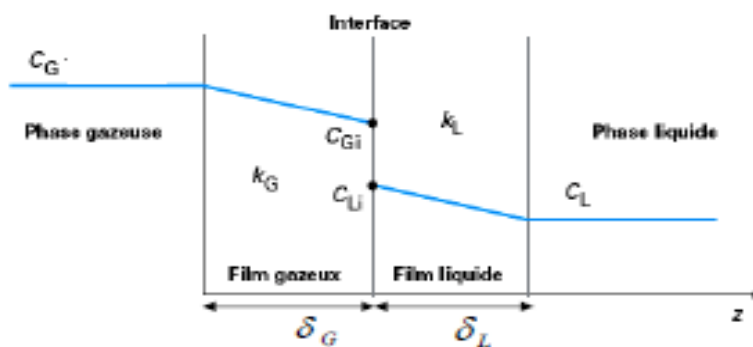


Figure 8. Schématisation de la théorie du double film.

Dans la théorie du double film de Whitman, on admet que :

- la résistance au transfert est exclusivement localisée dans ces films,
- l'interface proprement dite ne présente pas de résistance au transfert,
- l'équilibre thermodynamique entre les deux phases est atteint à l'interface et obéit aux mêmes relations à l'équilibre que pour les deux phases dans leur ensemble.

La théorie du double film conduit a des expressions du flux de matière impliquant que les coefficients de transfert dans film sont proportionnels aux coefficients de diffusion :

$$k_g = \frac{D_g}{\delta_g} \text{ et } k_l = \frac{D_l}{\delta_l}$$

Les équations de la densité de flux de soluté sont :

$$N_A = \frac{D_g}{\delta_g} (C_g - C_{gi}) \text{ et } N_A = \frac{D_l}{\delta_l} (C_{li} - C_l)$$

Avec ;

C_g : concentration dans la phase gazeuse,

C_{gi} : concentration dans la phase gazeuse à l'interface,

C_l : concentration dans la phase liquide,

C_{li} : concentration dans la phase liquide à l'interface.

Ainsi, le modèle de la double couche fournit un coefficient de transfert proportionnel à D.

4. Théorie de pénétration

La théorie de la pénétration de Higbie (1935) est basée sur le principe selon lequel l'interface est constituée par un grand nombre d'éléments du liquide, venant du cœur du liquide, qui vont séjourner un temps t_c (temps de contact) à l'interface et ainsi absorber le soluté par diffusion en régime transitoire. Chaque élément reste le même temps a l'interface (t_c) et absorbe la même quantité de gaz par unité d'aire interracciale, figure.

En résumé, les hypothèses sont les suivantes :

- le cœur de la phase a laquelle on applique le modèle est parfaitement agité,
- les éléments issus du cœur viennent a l'interface, ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase.
- l'équilibre est réalisé à l'interface.

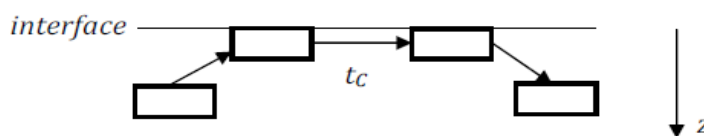


Figure 9. Théorie de pénétration

Le transfert est décrit par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{(t,z)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{(t,z)}}{\partial z^2}$$

- 2^{ème} loi de Fick 9 (démonstration)

$$N_A = \frac{-D_{AB} C dx_A}{dz} + x_A (N_A + N_B)$$

L'intégration de cette équation fournit le profil des concentrations dans un élément de fluide qui séjourne un temps t_C à l'interface. Le calcul du flux moyen, exprime selon la relation.

$N_A = k_l (C_{Ai} - C_{A0})$, donne pour des temps de contact très courts :

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_l}{\pi t_C}} \quad ; \quad N_A = 2 \sqrt{\frac{D_l}{\pi t_C}} (C_{Ai} - C_{A0})$$

5. Théorie du renouvellement de l'interface

Danckwerts (1970) a revu la théorie de Higbie et propose un modèle basé sur le renouvellement de l'interface par des paquets de fluide issus du sein du fluide. L'interface est constituée d'une mosaïque d'éléments dont le temps d'exposition n'est pas constant. Pour résumer, Danckwerts suppose que la probabilité de remplacement d'un élément de surface participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface. L'expression du flux de matière transféré est donnée par la relation :

$$N_A = \sqrt{DS} (C_{Ai} - C_{A0}) \Rightarrow k_l = \sqrt{DS}$$

où S [s⁻¹] désigne la fréquence de remplacement ou renouvellement des éléments de la surface.

6. Analyse dimensionnelle

La détermination du coefficient de transfert de matière rapporté à la concentration k_C est basée sur quatre méthodes :

- Analyse dimensionnelle et expérience
- Solution exacte du problème de Transfert de Matière (ou TQM et T.Th)
- Solution approché de la couche limite
- Par analogie

Dans ce qui suit, le coefficient de transfert de matière rapporté à la concentration k_C est déterminé par l'analyse dimensionnelle et l'expérience. Le coefficient k_C est fonction de plusieurs paramètres, à savoir :

- D : coefficient de diffusion
- U : vitesse d'écoulement
- L : longueur parcourue
- ρ : masse volumique
- μ : viscosité dynamique

Le coefficient de transfert de matière rapporté à la concentration k_C peut s'écrire sous la forme générale :

$$k_C = \alpha D^a U^b L^c \rho^d \mu^e$$

k_C dépend de 5 variables, α étant une constante et a, b, c, d et e sont des inconnues.

L'analyse dimensionnelle permet de trouver la solution de certains problèmes sans avoir à résoudre d'équations grâce au théorème de Buckingham.

Il est donc possible de construire 3 nombres sans dimensions (nombre adimensionnel) π_1 , π_2 et π_3 tels que :

$$\pi_1 = \frac{D}{\rho^d \mu^e U^b} ; \pi_2 = \frac{L}{\rho^d \mu^e U^b} ; \pi_3 = \frac{k_C}{\rho^d \mu^e U^b}$$

- **Nombre adimensionnel π_1 :**

$$\pi_1 = \frac{D}{\rho^d \mu^e U^b} = \frac{D \rho}{\mu}$$

Or $v = \frac{\mu}{\rho} \Rightarrow \pi_1 = \frac{D}{v} = Sc^{-1}$

Sc: nombre de Schmidt : représente le rapport entre deux diffusivités moléculaires :

v : pour la quantité de mouvement et D : pour le transfert de matière

- **Nombre adimensionnel π_2 :**

$$\pi_2 = \frac{LU}{\nu} = Re$$

Re : nombre de Reynolds : représente le rapport entre les forces d'écoulement (forces d'inertie par la vitesse U) et les forces de viscosité (ν).

- **Nombre adimensionnel π_3 :**

$$\pi_3 = \frac{k_C}{U} = St$$

St : Nombre de Stanton

On peut également déduire un autre nombre adimensionnel

Sh = $\frac{k_C L}{D}$ Sh : Nombre de Sherwood : caractérise le transfert de matière

La connaissance du coefficient de transfert de matière k_C est nécessaire pour l'optimisation des paramètres géométriques du système.

Pour évaluer l'effet de l'hydrodynamique et des propriétés physiques de la solution sur le transfert de matière global, on recherche des corrélations des résultats expérimentaux sous la forme générale:

$$Sh = A \cdot Re^a \cdot Sc^b$$

A : englobe les caractéristiques géométriques du système considéré.

a : caractérise le régime d'écoulement (laminaire, turbulent,...)

Exercice d'application

On étudie le transfert d'un corps A entre une solution aqueuse et un courant d'air. A un point particulier de la colonne de transfert, les compositions moyennes dans les deux phases sont :

$y_A = 0,12$ et $x_A = 0,21$. Si la résistance au transfert coté gaz représente 57% de la résistance totale et pour une valeur k_g (coefficient de transfert individuel coté gaz) égale à $0,288 \text{ mole/m}^2 \cdot \text{s}$. Calculer :

- 1) les coefficients K_G ; K_L ; k_l
- 2) les conditions à l'équilibre
- 3) L'épaisseur du film coté liquide.

$P = 10^5 \text{ Pa}$; $T = 50^\circ \text{C}$; $D_{AL} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; $C = 0.037 \text{ mol/l}$; la pente de la courbe d'équilibre est 0.65

Solution

1) les coefficients K_G ; K_L ; k_l

K_G : La résistance au transfert coté gaz représente 57% de la résistance totale $\Rightarrow \frac{r_g}{R_g} = 0.57$

or on sait que $r_g = \frac{1}{k_g}$ et $R_g = \frac{1}{K_G} \Rightarrow \frac{r_g}{R_g} = \frac{K_G}{k_g} = 0.57 \Rightarrow K_G = k_g \times 0.57 = 0.288 \times 0.57 = 0.164 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$

$$K_G = 0.164 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

K_L : la constant m représente la pente de la courbe d'équilibre $\Rightarrow m = 0.65$

$$K_L = m K_G = 0.65 \times 0.164 = 0.107 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} ; K_L = 0.107 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

k_l :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{m k_g} \Rightarrow \frac{1}{k_l} = \frac{1}{K_L} - \frac{1}{m k_g} = \frac{1}{0.107} - \frac{1}{0.65 \times 0.288} = 4$$

$$k_l = 0.25 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

2) les conditions à l'équilibre

a) y_A^* :

$$y_A^* = m \times X_A = 0.65 \times 0.21 = 0.136$$

$$y_A^* = 0.136$$

b) X_A^* :

$$N_A = K_L(X_A^* - X_A) \rightarrow X_A^* = \frac{N_A}{K_L} + X_A$$

Calcul de N_A :

$$N_A = K_G(Y_A - Y_A^*) = 0.164 (0.12 - 0.136) = -0.0026 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$N_A = -0.0026 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$X_A^* = \frac{-0.0026}{0.107} + 0.21 = 0.185$$

$$X_A^* = 0.185$$

3) L'épaisseur du film coté liquide.

Loi de double film : $N_A = k_{l(c)}(C_{Ai} - C_A)$; $k_{l(c)} = \frac{D_l}{\delta_l}$ et $k_{l(c)} = \frac{k_{l(x)}}{C_T}$

$$\delta_l = \frac{D_l}{k_{l(c)}} = \frac{D_l \times C_T}{k_{l(x)}} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.037 \times 10^3}{0.25} = 0.26 \cdot 10^{-2} m \quad ; \quad \delta_l = 2.6 mm$$

Références utiles

1. D. Defives and A. Rojey, Transfert de matière. Efficacité des opérations de séparation du génie chimique, Technip, Paris, France, 1976
2. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, Transport Phenomena Revised 2nd Edition, JOHN WILEY & SONS, INC. New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto
3. Belgacem Chandoul, Transfert de matière : Cours & Exercices corrigés, Éditions universitaires européennes, 2024
4. Gregory L. Rorrer, James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, 5th Edition, JOHN WILEY & SONS, 2007.