

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université de Boumerdes  
University of Boumerdes

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Polycopié de cours :



## *Transfert de Matière*

Polycopié destiné aux étudiants inscrits en 3ème année Licence Génie des Procédés

**Réalisé par : Dr Kahina BEDDA**

Maître de Conférences classe A

Département : Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Année Universitaire : 2025–2026



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

**Polycopié de cours :**

---

# ***Transfert de Matière***

---

Polycopié destiné aux étudiants inscrits en 3ème année Licence Génie des Procédés

**Réalisé par : Dr Kahina BEDDA**

Maître de Conférences classe A

Département : Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

**Année Universitaire : 2025–2026**

# Avant-propos

Ce polycopié de cours, consacré au module *Transfert de Matière*, est destiné aux étudiants inscrits en troisième année *Licence Génie des Procédés*. Ce module est d'une importance fondamentale dans cette formation qui relève du domaine des Sciences et Technologies. Comprendre le transfert de matière est en effet essentiel pour optimiser de nombreux procédés industriels de séparation et de transformation. Le présent polycopié a été élaboré conformément au programme officiel du ministère algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

L'objectif du cours *Transfert de Matière* est de permettre aux étudiants de comprendre les mécanismes par lesquels les substances se déplacent dans les différents milieux gazeux, liquides et solides. Ce cours leur permettra également d'apprendre à modéliser ces phénomènes à l'aide d'équations différentielles appropriées. Certaines situations particulières impliquant un transfert de matière en régime stationnaire ou en régime transitoire seront analysées. À travers ce cours, les étudiants découvriront les différentes théories décrivant le transfert de matière entre deux phases en contact ainsi que les méthodes corrélatives d'estimation des coefficients de transfert.

Ce cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement au sein de la *Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie*, il a été conçu pour offrir aux étudiants une compréhension approfondie du module *Transfert de Matière*.

***Dr Kahina BEDDA***

## Sommaire

### Chapitre I : Mécanismes de transfert de matière et coefficients de diffusion

I.1 Introduction.....	1
I.2 Modes de transfert de matière.....	2
I.2.1 Transfert de matière par diffusion moléculaire.....	2
I.2.2 Transfert de matière par convection.....	2
I.3 Nomenclature.....	3
I.3.1 Fractions massiques et molaires.....	3
I.3.2 Concentrations relatives (massiques et molaires).....	4
I.3.3 Concentrations volumiques (massiques et molaires).....	5
I.3.4 Vitesses moyennes et vitesses de diffusion.....	7
I.3.5 Densités des flux de transport et de diffusion.....	7
I.4 Première loi de Fick.....	9
I.5 Loi de Stefan-Maxwell (systèmes gazeux multi-composants).....	10
I.6 Diffusivité et ordre de grandeur.....	12
I.7 Estimation des coefficients de diffusion.....	13
I.7.1 Coefficients de diffusion en phase gazeuse.....	13
I.7.2 Coefficients de diffusion en phase liquide.....	17
I.7.3 Coefficients de diffusion en phase solide.....	20
I.7.4 Coefficients de diffusion dans les solides poreux (coefficients de diffusion effectifs)....	21

### Chapitre II : Équations différentielles de transfert de matière

II.1 Rappel sur les opérateurs différentiels : gradient, divergence et Laplacien.....	25
II.2 Bilan matière et équation de continuité.....	26
II.2.1 Bilan matière global.....	26
II.2.2 Bilan matière partiel.....	28
II.3 Formes particulières de l'équation différentielle générale de transfert de matière.....	30
II.3.1 Equation générale de transfert de matière.....	30
II.3.2 Cas particuliers.....	31
II.4 Equations différentielles en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques.....	33

II.5 Conditions initiales et conditions aux limites.....	34
II.5.1 Conditions initiales.....	34
II.5.2 Conditions aux limites.....	34

### **Chapitre III : Diffusion unidimensionnelle stationnaire et quasi-stationnaire**

III.1 Expression du flux molaire dans un système binaire.....	37
III.2 Diffusion stationnaire à travers un film de gaz stagnant.....	37
III.3 Diffusion quasi-stationnaire à travers un film de gaz stagnant.....	40
III.4 Calcul du temps d'évaporation.....	42
III.5 Contre-diffusion équimolaire.....	44
III.6 Applications pour différentes géométries (plan, cylindre, sphère).....	46
III.7 Diffusion en phase liquide.....	49
III.8 Transfert diffusif avec réaction chimique homogène et hétérogène.....	50
III.8.1 Diffusion avec une réaction chimique homogène du premier ordre.....	51
III.8.2 Diffusion avec une réaction chimique hétérogène du premier ordre.....	54
III.9 Transfert simultané de chaleur et de matière.....	56

### **Chapitre IV : Diffusion en régime transitoire**

IV.1 Types de problèmes.....	61
IV.2 Transfert diffusif transitoire et 2ème loi de Fick.....	61
IV.2.1 Diffusion transitoire dans un milieu semi-infini.....	63
IV.2.2 Diffusion transitoire dans un milieu de dimension finie.....	67
IV.3 Diagrammes concentration-temps pour des formes géométriques simples.....	70
IV.4 Diffusion transitoire avec une réaction chimique du premier ordre.....	74

### **Chapitre V : Transfert de matière à une interface (entre phases)**

V.1 Coefficient de transfert de matière par convection.....	79
V.2 Équilibres entre phases.....	80
V.3 Théorie du double film (coefficients individuels et global).....	82
V.4 Théorie de la pénétration.....	92
V.5 Théorie du renouvellement de surface.....	93
V.6 Théorie de la pénétration du film.....	94
V.7 Théorème de $\pi$ - Buckingham.....	94

## *Sommaire*

---

V.8 Analyse dimensionnelle du transfert de matière par convection.....	95
V.8.1 Transfert dans un courant s'écoulant sous convection forcée.....	95
V.8.2 Transfert dans une phase dont le mouvement est dû à la convection naturelle.....	97
V.9 Nombres adimensionnels relatifs au transfert de matière.....	98
V.10 Corrélations adimensionnelles pour l'estimation des coefficients de transfert de matière par convection.....	99
V.10.1 Transfert à partir d'une plaque plane.....	100
V.10.2 Transfert à partir d'une seule sphère.....	100
V.10.3 Transfert à partir d'un seul cylindre.....	101
V.10.4 Écoulement turbulent dans un tube.....	102
V.10.5 Transfert dans les lits garnis et fluidisés.....	103
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>105</b>

# **Chapitre I : Mécanismes de transfert de matière et coefficients de diffusion**

## **I.1 Introduction**

Plusieurs de nos expériences quotidiennes impliquent un transfert de matière. Lorsque du sucre est placé dans un verre et que de l'eau est versée dessus, après un temps suffisant, les molécules de sucre diffusent dans la masse d'eau. Lorsqu'une plaque de cuivre est placée sur une plaque en acier, certaines molécules de chaque côté diffusent dans l'autre côté. Un exemple plus courant est le séchage du linge ou l'évaporation de l'eau renversée sur le sol, dans les deux cas, les molécules d'eau diffusent dans l'air ambiant.

Le transfert de matière est à l'origine des différentes opérations de séparation utilisées en génie chimique où un ou plusieurs composants migrent d'une phase vers l'interface entre les deux phases en contact. Par exemple, dans les processus d'adsorption ou de cristallisation, les composants restent à l'interface, alors que dans les processus d'absorption de gaz et d'extraction liquide-liquide, les composants pénètrent l'interface puis transfèrent dans la majeure partie de la seconde phase. Le processus de transfert entre les deux phases se poursuit jusqu'à l'établissement de l'état d'équilibre. La vitesse du processus dépend à la fois de la force motrice (différence de concentration) et de la résistance au transfert de matière. Dans le cas où une réaction chimique se produit au cours du processus, le flux de transfert de matière dépendra à la fois de la cinétique chimique de la réaction et de la résistance au transfert. Il est nécessaire de comprendre l'importance relative de ces facteurs dans toute opération industrielle pour pouvoir les appliquer à la conception et à l'exploitation d'équipements tels que les colonnes de séparation (distillation, stripping, etc.), les sécheurs et les réacteurs chimiques.

En général, le terme transfert de matière (parfois appelé diffusion) est utilisé pour désigner le mouvement d'un ou plusieurs composants d'une phase à l'échelle moléculaire soit à l'intérieur de la phase, soit vers une autre phase, provoqué par le gradient de concentration, le transfert ayant lieu dans le sens d'une concentration décroissante. Le transfert de matière peut également avoir lieu en raison de différences de potentiels autres que la différence de concentration (différence de pression et/ou de température). Mais dans ce cours, seul le transfert dû au gradient de concentration est abordé.

## **I.2 Modes de transfert de matière**

Il existe deux mécanismes de transfert de matière :

- Le transfert de matière par *diffusion moléculaire*.
- Le transfert de matière par *convection*.

Les deux mécanismes agissent souvent simultanément. Cependant, dans le cas où un des deux mécanismes est quantitativement prédominant, il faut utiliser des solutions approximatives impliquant uniquement le mode de transfert le plus dominant.

### **I.2.1 Transfert de matière par diffusion moléculaire**

Le transfert de matière par diffusion moléculaire se produit même en l'absence de tout mouvement macroscopique du milieu à travers lequel ce transfert a lieu. La diffusion moléculaire est le résultat de mouvements aléatoires individuels des molécules (agitation thermique). Les molécules se déplacent uniquement en ligne droite à grandes vitesses sous de très courtes distances avant la collision avec d'autres molécules. Les molécules changent ensuite de direction (toujours en ligne droite) après la collision. Par conséquent, la migration des molécules devient aléatoire et lente. Pour une même différence de concentration, la vitesse de diffusion moléculaire est beaucoup plus élevée dans les gaz que dans les liquides, tandis que ce processus devient extrêmement lent dans les solides.

Le transfert de matière par diffusion moléculaire est particulièrement prédominant dans les fluides au repos, dans les fluides se déplaçant en écoulement laminaire dans une direction normale à la direction du gradient de concentration ou à travers les micropores des solides (catalyseurs ou adsorbants).

### **I.2.2 Transfert de matière par convection**

Le transfert de matière entre une surface et un fluide en mouvement ou entre deux fluides non miscibles en mouvement séparés par une interface (comme dans un contacteur gaz/liquide ou liquide/liquide) est appelé transfert de matière par convection. Ce mode de transfert dépend à la fois des propriétés de transport et des caractéristiques dynamiques du fluide en écoulement. Lorsqu'une pompe externe ou un dispositif similaire provoque le mouvement du fluide, le processus est appelé *convection forcée*. Si le mouvement du fluide est dû à une différence de densité, le processus est appelé *convection libre* ou *naturelle*.

La majorité des opérations industrielles sont effectuées par transfert de matière convectif, ça permet d'augmenter la vitesse de transfert, de réduire la taille de l'équipement et de minimiser le coût de l'installation. Cependant, dans une couche étroite près de l'interface (film), le transfert de matière s'effectue par diffusion moléculaire et donc beaucoup plus lentement.

### **I.3 Nomenclature**

Soit un système en phase homogène composé de  $n$  constituants et occupant un volume total  $V$ . Les poids des constituants sont désignés du premier au  $n$ -ième, respectivement, par :  $g_1, g_2, \dots, g_n$ . Le nombre de moles de chacun des constituants est désigné du premier au  $n$ -ième, respectivement, par :  $n_1, n_2, \dots, n_n$ .

#### **I.3.1 Fractions massiques et molaires**

Pour tout ce qui va suivre, la lettre  $x$  désigne la fraction d'un constituant dans une phase liquide ou solide et la lettre  $y$  désigne la fraction d'un constituant dans une phase vapeur. Les fractions massiques ou pondérales des constituants sont données par les relations suivantes :

Pour un constituant  $i$  dans une phase liquide ou solide: 
$$x_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (\text{I.1})$$

Pour un constituant  $i$  dans une phase vapeur :

$$y_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (\text{I.2})$$

Pour une phase liquide ou solide :  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  (I.3)      Pour une phase vapeur :  $\sum_{i=1}^n y_i = 1$  (I.4)

Les fractions molaires des constituants sont données par les équations suivantes :

Pour un constituant  $i$  dans une phase liquide ou solide: 
$$x'_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (\text{I.5})$$

Pour un constituant  $i$  dans une phase vapeur :

$$y'_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (\text{I.6})$$

Pour une phase liquide ou solide :  $\sum_{i=1}^n x'_i = 1$  (I.7)      Pour une phase vapeur :  $\sum_{i=1}^n y'_i = 1$  (I.8)

La masse molaire moyenne du mélange ( $M_m$ ) est définie comme étant le rapport entre la masse totale et le nombre de moles total de ce mélange, elle est exprimée par la relation suivante :

$$M_m = \frac{g_1 + g_2 + \dots + g_n}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} = \frac{\sum_{i=1}^n g_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (\text{I.9})$$

Sachant que :  $g_i = n_i \times M_i$  (I.10)      Où  $M_i$  est la masse molaire du constituant  $i$ .

On peut facilement démontrer à partir des équations précédentes les relations suivantes :

Pour une phase liquide ou solide :

$$M_m = \sum_{i=1}^n x'_i M_i \quad (\text{I.11})$$

$$M_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{M_i}} \quad (\text{I.12})$$

$$x_i = \frac{x'_i M_i}{\sum_{i=1}^n x'_i M_i} \quad (\text{I.13})$$

$$x'_i = \frac{\frac{x_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{M_i}} \quad (\text{I.14})$$

$$x_i M_m = x'_i M_i \quad (\text{I.15})$$

Pour une phase vapeur :

$$M_m = \sum_{i=1}^n y'_i M_i \quad (\text{I.16})$$

$$M_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{M_i}} \quad (\text{I.17})$$

$$y_i = \frac{y'_i M_i}{\sum_{i=1}^n y'_i M_i} \quad (\text{I.18})$$

$$y'_i = \frac{\frac{y_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{M_i}} \quad (\text{I.19})$$

$$y_i M_m = y'_i M_i \quad (\text{I.20})$$

### I.3.2 Concentrations relatives (massiques et molaires)

Dans le cas d'un mélange binaire (A + B), la concentration massique relative de A par rapport à B dans une phase liquide ou solide ( $\bar{x}_A$ ) est définie par la relation suivante :

$$\bar{x}_A = \frac{g_A}{g_B} \quad (\text{I.21})$$

Il est simple de démontrer à partir des relations (I.21), (I.1) et (I.3) les équations suivantes :

$$\bar{x}_A = \frac{x_A}{x_B} \quad (\text{I.22})$$

$$\bar{x}_A = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (\text{I.23})$$

$$x_A = \frac{\bar{x}_A}{1 + \bar{x}_A} \quad (\text{I.24})$$

Pour un mélange binaire (A + B) en phase vapeur les équations (I.21), (I.22), (I.23) et (I.24) deviennent :

$$\bar{y}_A = \frac{g_A}{g_B} \quad (\text{I.25})$$

$$\bar{y}_A = \frac{y_A}{y_B} \quad (\text{I.26})$$

$$\bar{y}_A = \frac{y_A}{1 - y_A} \quad (\text{I.27})$$

$$y_A = \frac{\bar{y}_A}{1 + \bar{y}_A} \quad (\text{I.28})$$

La concentration molaire relative de A par rapport à B dans une phase liquide ou solide ( $\bar{x}'_A$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\bar{x}'_A = \frac{n_A}{n_B} \quad (\text{I.29})$$

Il est simple de démontrer à partir des relations (I.29), (I.5) et (I.7) les équations suivantes :

$$\bar{x}'_A = \frac{x'_A}{x'_B} \quad (\text{I.30})$$

$$\bar{x}'_A = \frac{x'_A}{1 - x'_A} \quad (\text{I.31})$$

$$x'_A = \frac{\bar{x}'_A}{1 + \bar{x}'_A} \quad (\text{I.32})$$

Pour un mélange binaire (A + B) en phase vapeur les équations (I.29), (I.30), (I.31) et (I.32) deviennent :

$$\bar{y}'_A = \frac{n_A}{n_B} \quad (\text{I.33})$$

$$\bar{y}'_A = \frac{y'_A}{y'_B} \quad (\text{I.34})$$

$$\bar{y}'_A = \frac{y'_A}{1 - y'_A} \quad (\text{I.35})$$

$$y'_A = \frac{\bar{y}'_A}{1 + \bar{y}'_A} \quad (\text{I.36})$$

**Remarque :**

A la différence des titres (fractions)  $x$  et  $x'$ ,  $y$  et  $y'$  qui varient entre 0 et 1, les concentrations relatives  $\bar{x}$  et  $\bar{x}'$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{y}'$  sont susceptibles d'évoluer entre 0 et  $\infty$ .

**I.3.3 Concentrations volumiques (massiques et molaires)**

La concentration massique volumique totale ou masse volumique moyenne du mélange, notée  $\bar{C}$  ou  $\rho$ , est définie par l'équation suivante :

$$\rho = \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n g_i}{V} \quad (\text{I.37})$$

La concentration massique volumique d'un constituant  $i$  (ou partielle)  $\bar{C}_i$  est donnée par l'équation suivante :

$$\bar{C}_i = \frac{g_i}{V} \quad (\text{I.38})$$

Il est clair que :  $\bar{C} = \sum_{i=1}^n \bar{C}_i$  (I.39)

$$x_i = \frac{\bar{C}_i}{\bar{C}} \quad (\text{I.40})$$

La concentration molaire volumique totale du mélange notée  $C$  est définie par l'équation suivante :

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{V} \quad (\text{I. 41})$$

Pour un mélange gazeux qui obéit à la loi des gaz parfaits, la concentration molaire volumique totale peut être calculée comme suit :

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{V} = \frac{P}{RT} \quad (\text{I. 42}) \quad \text{où } P \text{ est la pression totale du mélange.}$$

La concentration molaire volumique d'un constituant  $i$  (ou partielle)  $C_i$  est donnée par la relation suivante :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (\text{I. 43})$$

Dans les conditions où la loi des gaz parfaits ( $P_i V = n_i RT$ ) s'applique, la concentration molaire volumique partielle peut être calculée comme suit :

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \quad (\text{I. 44})$$

où  $P_i$  est la pression partielle du constituant  $i$  dans le mélange.

$$\text{Il est clair que :} \quad C = \sum_{i=1}^n C_i \quad (\text{I. 45}) \quad \dot{y}_i = \frac{C_i}{C} \quad (\text{I. 46})$$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, la fraction molaire d'un constituant  $i$  peut être calculée en combinant les équations (I.46), (I.44) et (I.42) comme suit :

$$\dot{y}_i = \frac{C_i}{C} = \frac{P_i/RT}{P/RT} = \frac{P_i}{P} \quad (\text{I. 47})$$

En combinant les équations (I.37), (I.9) et (I.41), on trouve :

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n g_i}{V} = \frac{M_m \sum_{i=1}^n n_i}{V} = M_m C \quad (\text{I. 48})$$

En combinant les relations (I.38), (I.10) et (I.43), on trouve :

$$\bar{C}_i = \frac{g_i}{V} = \frac{M_i n_i}{V} = M_i C_i \quad (\text{I. 49})$$

**Remarque :**

Il ne faut pas confondre la concentration massique volumique d'un constituant dans un mélange ( $\bar{C}_i$ ) avec sa masse volumique ( $\rho_i$ ) car  $\bar{C}_i = \frac{g_i}{V}$  alors que  $\rho_i = \frac{g_i}{V_i}$  où  $V_i$  est le volume occupé par  $i$  seul.

### I.3.4 Vitesses moyennes et vitesses de diffusion

Dans un système à plusieurs constituants, chaque constituant  $i$  se déplace avec sa propre vitesse ( $\vec{U}_i$ ). La vitesse moyenne massique du mélange ( $\vec{U}$ ) ou vitesse de déplacement du barycentre massique est définie d'après l'équation suivante :

$$\vec{U} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{C}_i \vec{U}_i}{\sum_{i=1}^n \bar{C}_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{C}_i \vec{U}_i}{\bar{C}} = \sum_{i=1}^n y_i \vec{U}_i \quad (I.50) \quad \text{car : } \frac{\bar{C}_i}{\bar{C}} = y_i$$

La vitesse moyenne molaire du mélange ( $\vec{U}^*$ ) ou vitesse de déplacement du barycentre molaire est donnée par la relation suivante :

$$\vec{U}^* = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \vec{U}_i}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \vec{U}_i}{C} = \sum_{i=1}^n y_i \vec{U}_i \quad (I.51) \quad \text{car : } \frac{C_i}{C} = y_i$$

La vitesse d'un constituant par rapport à la vitesse moyenne massique ou molaire est appelée vitesse de diffusion. On peut ainsi définir deux vitesses de diffusion :

$(\vec{U}_i - \vec{U})$  : Vitesse de diffusion massique de  $i$  par rapport à  $\vec{U}$ .

$(\vec{U}_i - \vec{U}^*)$  : Vitesse de diffusion molaire de  $i$  par rapport à  $\vec{U}^*$ .

$(\vec{U}_i - \vec{U})$  et  $(\vec{U}_i - \vec{U}^*)$  sont des vitesses relatives par rapport à un repère qui se déplace avec la vitesse moyenne massique ou molaire alors que  $\vec{U}_i$ ,  $\vec{U}$  et  $\vec{U}^*$  sont des vitesses absolues par rapport à un repère fixe.

La vitesse de diffusion représente le mouvement individuel du constituant qui est uniquement dû à l'agitation thermique des molécules (diffusion moléculaire).

### I.3.5 Densités des flux de transport et de diffusion

La densité de flux massique (ou molaire) d'un constituant  $i$  est une grandeur vectorielle indiquant la quantité de  $i$ , en unité massique (ou molaire), qui passe par unité de temps à travers une unité de surface perpendiculaire au vecteur.

On définit par rapport à un repère fixe, la densité de flux massique (ou molaire) de transport d'un constituant  $i$  comme suit :

$$\vec{\phi}_i = \bar{C}_i \vec{U}_i \quad (I.52) \quad (\text{densité de flux massique de transport de } i)$$

$$\vec{\phi}_i^* = C_i \vec{U}_i \quad (I.53) \quad (\text{densité de flux molaire de transport de } i)$$

D'après les deux relations précédentes et l'équation (I.49), on trouve :

$$\begin{aligned}\vec{\phi}_i &= \bar{C}_i \vec{U}_i = M_i C_i \vec{U}_i = M_i \vec{\phi}_i^* \\ \vec{\phi}_i &= M_i \vec{\phi}_i^* \quad (I.54)\end{aligned}$$

De même, on définit par rapport à un repère fixe la densité de flux massique (ou molaire) de transport du mélange comme suit :

$$\vec{\phi} = \bar{C} \vec{U} = \rho \vec{U} \quad (I.55) \quad (\text{densité totale de flux massique de transport})$$

$$\vec{\phi}^* = C \vec{U}^* \quad (I.56) \quad (\text{densité totale de flux molaire de transport})$$

En combinant les équations (I.55), (I.50) et (I.52), on trouve :

$$\begin{aligned}\vec{\phi} &= \bar{C} \vec{U} = \bar{C} \frac{\sum_{i=1}^n \bar{C}_i \vec{U}_i}{\bar{C}} = \sum_{i=1}^n \bar{C}_i \vec{U}_i = \sum_{i=1}^n \vec{\phi}_i \\ \vec{\phi} &= \sum_{i=1}^n \vec{\phi}_i \quad (I.57)\end{aligned}$$

$$\text{De même :} \quad \vec{\phi}^* = \sum_{i=1}^n \vec{\phi}_i^* \quad (I.58)$$

On définit par rapport à un repère qui se déplace avec la vitesse moyenne massique (ou molaire) la densité de flux massique (ou molaire) de diffusion d'un constituant  $i$  comme suit :

$$\vec{j}_i = \bar{C}_i (\vec{U}_i - \vec{U}) \quad (I.59) \quad (\text{densité de flux massique de diffusion de } i)$$

$$\vec{j}_i^* = C_i (\vec{U}_i - \vec{U}^*) \quad (I.60) \quad (\text{densité de flux molaire de diffusion de } i)$$

Pour un mélange composé de  $n$  constituants :

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^n \vec{j}_i^* &= \vec{j}_1^* + \vec{j}_2^* + \dots + \vec{j}_n^* = C_1 (\vec{U}_1 - \vec{U}^*) + C_2 (\vec{U}_2 - \vec{U}^*) + \dots + C_n (\vec{U}_n - \vec{U}^*) \\ &= C_1 \vec{U}_1 + C_2 \vec{U}_2 + \dots + C_n \vec{U}_n - (C_1 + C_2 + \dots + C_n) \vec{U}^* \\ &= \vec{\phi}_1^* + \vec{\phi}_2^* + \dots + \vec{\phi}_n^* - C \vec{U}^* = \vec{\phi}^* - \vec{\phi}^* = \vec{0}\end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^n \vec{j}_i^* = \vec{0} \quad (I.61)$$

De même :

$$\sum_{i=1}^n \vec{j}_i = \vec{0} \quad (I.62)$$

Relation entre les densités des flux de transport et de diffusion :

A partir des équations (I.52) et (I.59), on trouve :

$$\vec{\phi}_i = \bar{C}_i \vec{U}_i = \bar{C}_i \vec{U}_i + \bar{C}_i \vec{U} - \bar{C}_i \vec{U} = \bar{C}_i \vec{U} + \bar{C}_i (\vec{U}_i - \vec{U}) = \bar{C}_i \vec{U} + \vec{j}_i$$

$$\vec{\phi}_i = \bar{C}_i \vec{U} + \vec{j}_i \quad (\text{I. 63})$$

De même :

$$\vec{\phi}_i^* = C_i \vec{U}^* + \vec{j}_i^* \quad (\text{I. 64})$$

Les équations (I.63) et (I.64) permettent de déduire que la densité de flux de transport d'un constituant  $i$  est la somme de deux termes : un terme de convection (en bleu) qui indique la contribution du mouvement global de la phase et un terme de diffusion (en rouge) qui indique la contribution de l'agitation moléculaire.

#### **I.4 Première loi de Fick**

La loi fondamentale qui régit le transfert de matière par diffusion moléculaire dans un mélange binaire (A + B) est appelée première loi de Fick. Il s'agit d'une relation empirique, proposée par Adolf Eugen Fick en 1885, qui définit la densité de flux de diffusion du composant A ( $\vec{J}_A^*$  ou  $\vec{J}_A$ ) dans un système isotherme et isobare comme suit :

$$\vec{J}_A^* = -D_{AB} \vec{\nabla} C_A \quad (\text{I. 65})$$

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} \bar{C}_A \quad (\text{I. 66})$$

Où  $\vec{\nabla} C_A$  ( $\vec{\nabla} \bar{C}_A$ ) est le gradient de concentration de A et  $D_{AB}$  est le facteur de proportionnalité appelé coefficient de diffusion ou diffusivité de A dans B. Le signe  $-$  indique que la diffusion a lieu dans le sens d'une concentration décroissante.

Une relation plus générale qui ne se limite pas aux systèmes isothermes et isobares a été proposée plus tard par De Groot :

$$\vec{J}_A^* = -C D_{AB} \vec{\nabla} y_A \quad (\text{I. 67})$$

$$\vec{J}_A = -\bar{C} D_{AB} \vec{\nabla} y_A \quad (\text{I. 68})$$

Étant donné que la concentration totale  $C$  est constante sous des conditions isothermes et isobares, on peut dire que l'équation (I.65) est une forme particulière de la relation plus générale (I.67). De même, lorsque la concentration  $\bar{C}$  est constante, l'équation (I.66) est une forme particulière de la relation générale (I.68).

D'après l'équation (I.61) :

$$\vec{j}_A^* + \vec{j}_B^* = \vec{0} \quad (I.69)$$

En appliquant l'équation (I.67), on trouve :

$$\begin{aligned} -C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A - C D_{BA} \vec{\nabla} \dot{y}_B &= \vec{0} \\ -C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A - C D_{BA} \vec{\nabla} (1 - \dot{y}_A) &= \vec{0} \quad \text{car : } \dot{y}_A + \dot{y}_B = 1 \\ -C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A + C D_{BA} \vec{\nabla} \dot{y}_A &= \vec{0} \\ C \vec{\nabla} \dot{y}_A (D_{BA} - D_{AB}) &= \vec{0} \\ D_{AB} &= D_{BA} \end{aligned} \quad (I.70)$$

**Remarque :**

La loi de Fick est valide pour les mélanges à l'état solide, liquide ou gazeux.

### **I.5 Loi de Stefan-Maxwell (systèmes gazeux multi-composants)**

Dans le cas de la diffusion d'un constituant A dans un mélange gazeux multi-composants, l'équation de Stefan-Maxwell fournit l'expression du gradient de teneur de A en fonction des vitesses de tous les constituants comme suit :

$$\vec{\nabla} \dot{y}_A = - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{\dot{y}_A \dot{y}_i}{D_{Ai}} (\vec{U}_A - \vec{U}_i) \quad (I.71)$$

Où  $D_{Ai}$  sont les diffusivités des différents binaires (A dans  $i$ ,  $i \neq A$ ). Pour les gaz à faible et haute densité, les liquides et les polymères, l'équation de Maxwell-Stefan peut être utilisée avec des diffusivités appelées diffusivités de Maxwell-Stefan, qui sont liées aux diffusivités de Fick via le facteur de correction thermodynamique pour les systèmes non idéaux.

**Equation approximative de Wilke :**

On considère un système gazeux multi-composants, l'équation (I.67) pour le constituant A s'écrit comme suit :

$$\vec{j}_A^* = -C D_{Am} \vec{\nabla} \dot{y}_A \quad (I.72)$$

Où  $D_{Am}$  est le coefficient de diffusion de A dans le mélange.

D'après la relation (I.56), on trouve :

$$\vec{U}^* = \frac{\vec{\Phi}^*}{C} \quad (I.73)$$

L'équation (I.64) s'écrit pour le constituant A comme suit :

$$\vec{\phi}_A^* = C_A \vec{U}^* + \vec{j}_A^* \quad (I.74)$$

D'après les équations (I.73) et (I.72), la relation (I.74) devient :

$$\begin{aligned} \vec{\phi}_A^* &= C_A \frac{\vec{\phi}^*}{C} - C D_{Am} \vec{\nabla} \dot{y}_A = \dot{y}_A \vec{\phi}^* - C D_{Am} \vec{\nabla} \dot{y}_A \quad \text{car : } \frac{C_A}{C} = \dot{y}_A \\ \Rightarrow D_{Am} &= \frac{\dot{y}_A \vec{\phi}^* - \vec{\phi}_A^*}{C \vec{\nabla} \dot{y}_A} \end{aligned}$$

D'après l'équation de Stefan-Maxwell (I.71), on trouve :

$$D_{Am} = \frac{\vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{\phi}^*}{C \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{\dot{y}_A \dot{y}_i}{D_{Ai}} (\vec{U}_A - \vec{U}_i)}$$

Dans le cas où la concentration totale  $C$  est constante (système isobare et isotherme), l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} D_{Am} &= \frac{\vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{\phi}^*}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{C \dot{y}_A \dot{y}_i}{D_{Ai}} (\vec{U}_A - \vec{U}_i)} = \frac{\vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{\phi}^*}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{C \dot{y}_A \dot{y}_i \vec{U}_A - C \dot{y}_A \dot{y}_i \vec{U}_i}{D_{Ai}}} \\ \Rightarrow D_{Am} &= \frac{\vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{\phi}^*}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{\dot{y}_i C_A \vec{U}_A - \dot{y}_A C_i \vec{U}_i}{D_{Ai}}} \quad \text{car : } C \dot{y}_A = C_A \text{ et } C \dot{y}_i = C_i \\ \Rightarrow D_{Am} &= \frac{\vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{\phi}^*}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{\dot{y}_i \vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{\phi}_i^*}{D_{Ai}}} \quad \text{car : } C_A \vec{U}_A = \vec{\phi}_A^* \text{ et } C_i \vec{U}_i = \vec{\phi}_i^* \end{aligned}$$

On admet que seul le constituant A diffuse et que les autres composants du mélange sont stagnants. L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} D_{Am} &= \frac{\vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{\phi}_A^*}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{\dot{y}_i \vec{\phi}_A^* - \dot{y}_A \vec{0}}{D_{Ai}}} \quad \text{car : } \vec{\phi}^* = \sum_{i=1}^n \vec{\phi}_i^* = \vec{\phi}_A^* \\ \Rightarrow D_{Am} &= \frac{1 - \dot{y}_A}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{\dot{y}_i}{D_{Ai}}} = \frac{1}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \frac{\dot{y}_i}{D_{Ai}}} \quad (I.75) \end{aligned}$$

Où  $\tilde{y}_i$  dans l'équation de Wilke (I.75) est la fraction molaire de  $i$  dans le mélange gazeux évaluée sans la présence de A comme suit :

$$\tilde{y}_i = \frac{\dot{y}_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq A}}^n \dot{y}_i} = \frac{\dot{y}_i}{1 - \dot{y}_A} \quad (\text{I.76})$$

## I.6 Diffusivité et ordre de grandeur

Le coefficient de proportionnalité de la loi de Fick,  $D_{AB}$ , est connu sous le nom de diffusivité ou coefficient de diffusion. Ses dimensions fondamentales ( $\frac{L^2}{t}$ ) peuvent être obtenues à partir de l'équation (I.66) comme suit :

$$D_{AB} = -\frac{\vec{J}_A}{\bar{V} C_A} = \left(\frac{M}{L^2 t}\right) \left(\frac{1}{M/L^3 \cdot 1/L}\right) = \frac{L^2}{t}$$

La diffusivité est généralement reportée en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ; l'unité SI étant le  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Le coefficient de diffusion dépend de la pression, de la température et de la composition du système. Certaines valeurs expérimentales de  $D_{AB}$  sont données dans les Tableaux I.1, I.2 et I.3 pour des systèmes gazeux, liquides et solides, respectivement. Comme on pourrait s'y attendre en considérant la mobilité des molécules, les coefficients de diffusion sont généralement plus élevés dans les gaz (de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ), que dans les liquides (de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-9}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ), qui sont supérieurs aux valeurs reportées pour les solides (de l'ordre de  $10^{-34}$  à  $10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ). Les diffusivités dans les gaz à faible densité sont presque indépendantes de la concentration, elles augmentent avec la température et sont inversement proportionnelles à la pression. Les diffusivités dans les liquides et les solides dépendent fortement de la concentration et augmentent avec la température.

**Tableau I.1** Coefficients de diffusion en phase gazeuse sous une pression de 1,013 bar\*

A-B	Température (K)	$D_{AB}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
Air-CH <sub>4</sub>	273	$1.96 \times 10^{-5}$
Air-Benzène	298.2	$0.9 \times 10^{-5}$
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	297	$7.79 \times 10^{-5}$
O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	308.1	$2.82 \times 10^{-5}$
H <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub>	285.5	$5.25 \times 10^{-5}$
He-H <sub>2</sub> O	298.2	$9.08 \times 10^{-5}$

\*Source : Binay K. Dutta, *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi, 2007, Chapter 2.

**Tableau I.2** Coefficients de diffusion en phase liquide à dilution infinie sous 25°C\*

Soluté (A)	Solvant (B)	$D_{AB}^{\circ}$ (m <sup>2</sup> /s)
Dioxyde de carbone	Eau	$1.92 \times 10^{-9}$
Acide nitrique	Eau	$2.60 \times 10^{-9}$
Eau	Acétone	$4.56 \times 10^{-9}$
Eau	<i>n</i> -Butanol	$0.988 \times 10^{-9}$
Benzène	Chloroforme	$2.89 \times 10^{-9}$
Iode	Éthanol	$1.32 \times 10^{-9}$

\*Source : Binay K. Dutta, *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi, 2007, Chapter 2.

**Tableau I.3** Coefficients de diffusion en phase solide à 20°C\*

Soluté (A)	Solide (B)	$D_{AB}$ (m <sup>2</sup> /s)
Hélium	Pyrex	$4.49 \times 10^{-15}$
Bismuth	Plomb	$1.10 \times 10^{-20}$
Mercure	Plomb	$2.50 \times 10^{-19}$
Antimoine	Argent	$3.51 \times 10^{-25}$
Aluminium	Cuivre	$1.30 \times 10^{-34}$
Cadmium	Cuivre	$2.71 \times 10^{-19}$

\*Source : R. M. Barrer, *Diffusion In and Through Solids*, Macmillan, New York, 1941.

En l'absence de valeurs expérimentales des coefficients de diffusion, des relations théoriques, semi-empiriques et empiriques ont été développées donnant parfois des approximations aussi fiables que les valeurs expérimentales en raison des difficultés rencontrées pour les mesurer. Certaines de ces expressions sont présentées ci-dessous.

## I.7 Estimation des coefficients de diffusion

### I.7.1 Coefficients de diffusion en phase gazeuse

La théorie cinétique des gaz a entraîné l'établissement de plusieurs expressions théoriques permettant le calcul du coefficient de diffusion pour un système gazeux binaire. Cette théorie stipule que le coefficient de diffusion d'un tel système ( $D_{AB}$ ), sous pression ordinaire, est indépendant de la composition du mélange et qu'il est proportionnel à  $\frac{T^{3/2}}{P}$ , les molécules de A et de B étant considérées comme des sphères rigides de différents diamètres. Parmi les relations qui découlent de cette théorie, on distingue l'équation de Hirschfelder (1949) pour des molécules de A et de B non polaires et non réactives exprimée comme suit :

$$D_{AB} = \frac{0,001858 T^{3/2} \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (I.77)$$

Où :

- $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion de A dans B en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .
- $T$  est la température absolue en K (Kelvin).
- $M_A$  et  $M_B$  sont les poids moléculaires respectifs de A et de B.
- $P$  est la pression totale en atmosphère.
- $\sigma_{AB}$  est le diamètre de collision, un paramètre de Lennard-Jones, en Å (angström).

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (I.78)$$

- $\Omega_D$  est l'intégrale de collision pour la diffusion moléculaire, c'est une fonction adimensionnelle de la température absolue  $T$ .

$$\Omega_D = f\left(\frac{k T}{\varepsilon_{AB}}\right) \quad (I.79)$$

- $k$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-16}$  erg/K).
- $\varepsilon_{AB}$  est l'énergie d'interaction moléculaire pour le système (A + B), un paramètre de Lennard-Jones, en erg.

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k}} \quad (I.80)$$

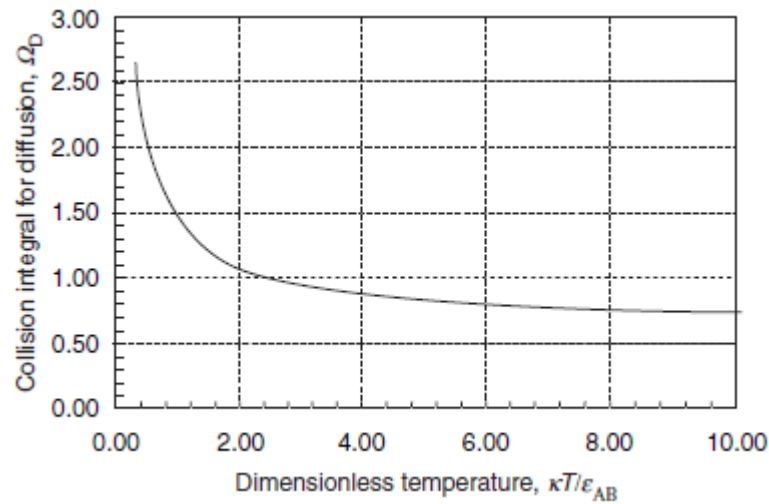
L'intégrale de collision  $\Omega_D$  peut être déterminée à partir de la Figure I.1 ou à partir du Tableau I.4. Les valeurs des paramètres du potentiel de Lennard-Jones à savoir  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  (en Å) ainsi que  $\frac{\varepsilon_A}{k}$  et  $\frac{\varepsilon_B}{k}$  (en K) sont généralement disponibles dans la littérature (Tableau I.5), sinon elles peuvent être calculées à partir des relations empiriques suivantes :

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3} \quad (I.81) \qquad \sigma = 0.841 V_c^{1/3} \quad (I.82)$$

$$\sigma = 2.44 \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3} \quad (I.83)$$

$$\frac{\varepsilon_A}{k} = 0.77 T_c \quad (I.84) \qquad \frac{\varepsilon_A}{k} = 1.15 T_b \quad (I.85)$$

Où  $V_b$  est le volume moléculaire au point d'ébullition normal en  $\text{cm}^3/\text{g mol}$  déterminé selon les méthodes présentée dans la section I.7.2 de ce chapitre ;  $V_c$  est le volume moléculaire critique en  $\text{cm}^3/\text{g mol}$  ;  $T_c$  est la température critique en K ;  $T_b$  est la température d'ébullition normale en K et  $P_c$  est la pression critique en atmosphère.



**Figure I.1** Intégrale de collision de Lennard–Jones pour un système gazeux binaire  
(Source : James R. Welty et al., *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007)

L'équation de Hirschfelder (I.77) est souvent utilisée pour extrapoler des données expérimentales; elle fournit de bons résultats sur une large plage de températures. Pour des plages de pressions modérées (jusqu'à 25 atm), l'équation (I.77) indique que le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  varie inversement avec la pression. Malheureusement, pour des pressions plus élevées, il n'existe pas de corrélation satisfaisante. L'équation (I.77) indique également que  $D_{AB}$  varie avec la température à mesure que  $T^{3/2}/\Omega_D$  varie. En simplifiant l'équation (I.77), nous pouvons prédire le coefficient de diffusion à n'importe quelle température et à n'importe quelle pression inférieure à 25 atm à partir d'une valeur expérimentale connue par :

$$D_{AB|T_2, P_2} = D_{AB|T_1, P_1} \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D|T_1}}{\Omega_{D|T_2}} \quad (I. 86)$$

**Tableau I.4** Valeurs numériques de l'intégrale de collision,  $\Omega_D^*$

$kT/\epsilon$	$\Omega_D$	$kT/\epsilon$	$\Omega_D$	$kT/\epsilon$	$\Omega_D$
0.30	2.662	0.95	1.476	1.90	1.094
0.35	2.476	1.00	1.439	2.00	1.075
0.40	2.318	1.05	1.406	2.5	0.9996
0.45	2.184	1.10	1.375	3.0	0.949
0.50	2.066	1.15	1.346	3.5	0.912
0.55	1.966	1.20	1.320	4.0	0.8836
0.60	1.877	1.25	1.296	4.5	0.861
0.65	1.798	1.30	1.273	5.0	0.8422
0.70	1.729	1.40	1.233	7.0	0.7896
0.75	1.667	1.50	1.198	10.0	0.7424
0.80	1.612	1.60	1.167	30	0.6232
0.85	1.562	1.70	1.140	50	0.5756
0.90	1.517	1.80	1.116	70	0.5464

\*Source : Binay K. Dutta, *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi, 2007, Chapter 2.

Tableau I.5 Valeurs des paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour certains composés\*

Composé	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)	Composé	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)
He	2.551	10.22	Air	3.711	78.6
CCl <sub>4</sub>	5.947	322.7	CHCl <sub>3</sub>	5.389	340.2
CH <sub>3</sub> Cl	4.182	350.0	CH <sub>3</sub> OH	3.626	481.8
CH <sub>4</sub>	3.758	148.6	CS <sub>2</sub>	4.483	467.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.163	224.7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.443	215.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	4.898	300.0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4.530	362.6
Propylène	4.678	298.9	Acétone	4.600	560.2
<i>n</i> -Butane	4.687	531.4	Diéthyl éther	5.678	313.8
<i>n</i> -Hexane	5.949	399.3	Cl <sub>2</sub>	4.217	316.0
Acétate d'éthyle	5.205	521.3	HCl	3.339	344.7
HBr	3.353	449.0	H <sub>2</sub>	2.827	59.7
H <sub>2</sub> O	2.641	809.1	H <sub>2</sub> S	3.623	301.1
NH <sub>3</sub>	2.900	558.3	NO	3.492	116.7
N <sub>2</sub>	3.798	71.4	O <sub>2</sub>	3.467	106.7
SO <sub>2</sub>	4.112	335.4	Benzène	5.349	412.3

\*Source : Binay K. Dutta, *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi, 2007, Chapter 2.

La corrélation empirique développée par Fuller, Schettler et Giddings (1966) permet de prédire la diffusivité d'un système gazeux binaire sous des pressions modérées. L'équation de Fuller est la suivante :

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[ (\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right]^2} \quad (I.87)$$

Où  $D_{AB}$  est en cm<sup>2</sup>/s,  $T$  est en K et  $P$  est en atmosphère. Pour estimer les termes  $(\sum v)_A$  et  $(\sum v)_B$ , les auteurs recommandent d'additionner les volumes atomiques et structurels de diffusion donnés sur le Tableau I.6. L'erreur de prédiction de  $D_{AB}$  à l'aide de cette méthode est de l'ordre de 5% pour de nombreux binaires. L'équation (I.87) est recommandée pour des systèmes de gaz non polaires sous basses pressions.

**Exemple :** On souhaite estimer le coefficient de diffusion du disulfure de carbone (A) de formule CS<sub>2</sub> dans l'air (B) sous une température de 35°C et une pression de 1 atm en utilisant l'équation de Fuller (I.87). D'après le Tableau I.6 :

$$\left( \sum v \right)_A = 16.5 + (2 \times 17.0) = 50.5 \quad \text{et} \quad \left( \sum v \right)_B = 20.1$$

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} 308^{1.75} \left( \frac{1}{76} + \frac{1}{29} \right)^{1/2}}{1 \left[ (50.5)^{1/3} + (20.1)^{1/3} \right]^2} = 0.120 \text{ cm}^2/\text{s}$$

**Tableau I.6** Volumes de diffusion à utiliser pour l'estimation de  $D_{AB}$  par la méthode de Fuller, Schettler et Giddings\*

Volumes atomiques et structurels de diffusion (à additionner)		Volumes de diffusion de molécules simples			
C	16.5	H <sub>2</sub>	7.07	CO <sub>2</sub>	26.9
H	1.98	He	2.88	N <sub>2</sub> O	35.9
O	5.48	N <sub>2</sub>	17.9	NH <sub>3</sub>	14.9
(N)	5.69	O <sub>2</sub>	16.6	H <sub>2</sub> O	12.7
(Cl)	19.5	Air	20.1	(Cl <sub>2</sub> )	37.7
(S)	17.0	Ar	16.1	(SO <sub>2</sub> )	41.1
Noyau aromatique	-20.2	Kr	22.8		
Noyau hétérocyclique	-20.2	CO	18.9		

Note : Les parenthèses indiquent que la valeur répertoriée est basée sur quelques points de données.

\*Source : E. N. Fuller, P. D. Schettler, J. C. Giddings, *Ind. Eng. Chem.*, 58 (5), pp. 18-27, 1966.

### I.7.2 Coefficients de diffusion en phase liquide

Un certain nombre d'équations semi-empiriques ont été développées pour la prédiction de la diffusivité en phase liquide. Cependant, ces équations ne sont pas aussi précises que les corrélations développées pour les phases gazeuses. En effet, contrairement aux gaz pour lesquels nous disposons d'une théorie cinétique avancée qui permet d'expliquer le mouvement moléculaire, les théories de la structure des liquides et de leurs caractéristiques de transport sont encore insuffisantes pour permettre un traitement rigoureux de ce phénomène. Wilke et Chang (1955) ont proposé la corrélation suivante pour les non-électrolytes en solution infiniment diluée :

$$D_{AB}^{\circ} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\psi_B M_B)^{0.5}}{\mu V_A^{0.6}} \quad (I.88)$$

Où  $D_{AB}^{\circ}$  est le coefficient de diffusion de A dans le solvant liquide B en cm<sup>2</sup>/s,  $T$  est la température absolue en K,  $\psi_B$  est le paramètre d'association du solvant B (sans unité),  $M_B$  est la masse moléculaire du solvant,  $\mu$  est la viscosité de la solution en centipoises et  $V_A$  est le volume moléculaire du soluté A au point d'ébullition normal en cm<sup>3</sup>/g mol.

Les valeurs recommandées du paramètre d'association ( $\psi_B$ ) sont données ci-dessous pour quelques solvants courants :

$$\psi_B = 2.26 \text{ (pour l'eau)} \quad \psi_B = 1.9 \text{ (pour le méthanol)} \quad \psi_B = 1.5 \text{ (pour l'éthanol)}$$

$$\psi_B = 1 \text{ (pour le benzène, l'éther, l'heptane et pour d'autres solvants non associés)}$$

Les volumes moléculaires aux points d'ébullition normaux ( $V_A$ ) de certains composés fréquemment rencontrés sont indiqués dans le Tableau I.7. Pour les autres composés, les volumes atomiques des éléments présents dans le composé sont additionnés conformément à la formule moléculaire de ce dernier. Le Tableau I.8 fournit la contribution de chacun des atomes constitutifs. Lorsque certaines structures cycliques sont impliquées, des corrections doivent être apportées pour tenir compte de la configuration cyclique spécifique, les corrections suivantes sont recommandées :

Pour un cycle à trois chaînons, comme l'oxyde d'éthylène	déduire 6
Pour un cycle à quatre chaînons, comme le cyclobutane	déduire 8.5
Pour un cycle à cinq chaînons, comme le furane	déduire 11.5
Pour la pyridine	déduire 15
Pour un cycle benzénique	déduire 15
pour un cycle naphthalène	déduire 30
pour un cycle anthracène	déduire 47.5

En l'absence de données permettant de calculer le volume moléculaire du soluté à son point d'ébullition normal ( $V_A$ ), il est recommandé d'utiliser la relation suivante :

$$V_A = 0.285 V_c^{1.048} \quad (I.89)$$

Où  $V_c$  est le volume critique de A en  $\text{cm}^3/\text{g mol}$ . Les valeurs de  $V_c$  sont disponibles dans la littérature.

**Tableau I.7** Volumes moléculaires aux points d'ébullition normaux de certains composés\*

Composé	Volume moléculaire ( $\text{cm}^3/\text{g mol}$ )	Composé	Volume moléculaire ( $\text{cm}^3/\text{g mol}$ )
H <sub>2</sub>	14.3	NO	23.6
O <sub>2</sub>	25.6	N <sub>2</sub> O	36.4
N <sub>2</sub>	31.2	NH <sub>3</sub>	25.8
Air	29.9	H <sub>2</sub> O	18.9
CO	30.7	H <sub>2</sub> S	32.9
CO <sub>2</sub>	34.0	Br <sub>2</sub>	53.2
COS	51.5	Cl <sub>2</sub>	48.4
SO <sub>2</sub>	44.8	I <sub>2</sub>	71.5

\*Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007, Chapter 24.

**Tableau I.8** Volumes atomiques pour le calcul des volumes moléculaires de composés simples\*

Élément	Volume (cm <sup>3</sup> /g mol)	Élément	Volume (cm <sup>3</sup> /g mol)
Brome	27.0	Oxygène, à l'exception de :	7.4
Carbone	14.8	Oxygène, dans les esters méthyliques	9.1
Chlore	21.6	Oxygène, dans les éthers méthyliques	9.9
Hydrogène	3.7	Oxygène, dans les éthers supérieurs	
Iode	37.0	et dans d'autres esters	11.0
Azote, double liaison	15.6	Oxygène, dans les acides	12.0
Azote, dans les amines primaires	10.5	Soufre	25.6
Azote, dans les amines secondaires	12.0		

\*Source : G. Le Bas, *The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds*, Longmans, Green & Company, Ltd., London, 1915.

Hayduk et Laudie (1974) ont proposé une équation beaucoup plus simple pour évaluer les coefficients de diffusion à dilution infinie des non-électrolytes dans l'eau :

$$D_{AB}^{\circ} = 13.26 \times 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589} \quad (I.90)$$

Où  $D_{AB}^{\circ}$  est le coefficient de diffusion de A dans le solvant liquide B en cm<sup>2</sup>/s,  $\mu_B$  est la viscosité de l'eau en centipoises et  $V_A$  est le volume moléculaire du soluté A au point d'ébullition normal en cm<sup>3</sup>/g mol. Cette relation est beaucoup plus simple à utiliser et fournit des résultats similaires à l'équation de Wilke-Chang (I.88).

La plupart des méthodes d'estimation des coefficients de diffusion dans les solutions concentrées combinent les coefficients de diffusion à dilution infinie ( $D_{AB}^{\circ}$  et  $D_{BA}^{\circ}$ ) avec la composition de la solution dans une simple équation. Vignes (1966) a proposé la relation suivante :

$$D_{AB} = (D_{AB}^{\circ})^{x_B} (D_{BA}^{\circ})^{x_A} \quad (I.91)$$

Où  $x_A$  et  $x_B$  sont les fractions molaires de A et de B dans la solution. Cette équation s'est avérée moins efficace pour les mélanges contenant un composé associatif, tel qu'un alcool. Pour ce type de solution concentrée, Leffler et Cullinan (1970) ont proposé la modification suivante de l'équation (I.91) :

$$D_{AB}\mu = (D_{AB}\mu_B)^{x_B} (D_{BA}\mu_A)^{x_A} \quad (I.92)$$

Les valeurs des coefficients de diffusion en phases liquides rapportées dans la littérature ont été obtenues pour la plupart au voisinage de la température ambiante, l'équation suivante est recommandée pour l'extrapolation à des températures plus élevées :

$$\frac{D_{AB|T_1}}{D_{AB|T_2}} = \left( \frac{T_c - T_2}{T_c - T_1} \right)^n \quad (I.93)$$

Où  $T_1$  et  $T_2$  sont en K,  $T_c$  est la température critique du solvant B en K. La valeur de l'exposant  $n$  dépend de la chaleur latente de vaporisation du solvant à sa température normale d'ébullition ( $\Delta H_v$ ). L'exposant  $n$  peut être déterminé à partir du tableau suivant :

$\Delta H_v$ (kJ/kmol)	7 900–30 000	30 000–39 000	39 000 –46 000	46 000–50 000	> 50 000
$n$	3	4	6	8	10

### I.7.3 Coefficients de diffusion en phase solide

La diffusion des atomes dans les solides est à la base de la synthèse de nombreux matériaux utilisés dans différents domaines de l'ingénierie. Par exemple, la diffusion du carbone ainsi que d'autres éléments à travers le fer permet le durcissement de l'acier. Dans les processus de fabrication des semi-conducteurs, des atomes communément appelés dopants ou impuretés sont introduits dans le silicium solide pour contrôler sa conductivité électrique.

La diffusion lacunaire et la diffusion interstitielle sont les deux modes de diffusion les plus fréquemment rencontrés en phase solide. Dans la diffusion lacunaire, l'atome dans le réseau solide saute de sa position vers un site voisin inoccupé ou une lacune (Figure I.2). L'atome continue de diffuser dans le solide par une série de sauts vers d'autres lacunes à proximité qui lui apparaissent de temps à autre. Comme illustré sur la Figure I.3, un atome se déplace par diffusion interstitielle en sautant d'un site interstitiel à un site voisin. Ces deux mécanismes de diffusion impliquent souvent une déformation du réseau.

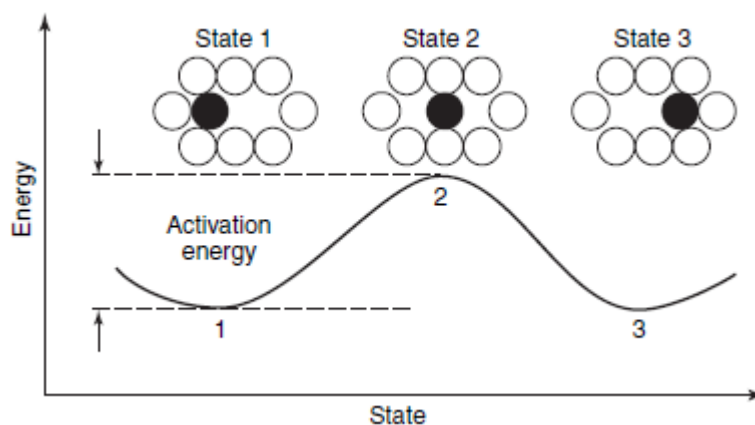


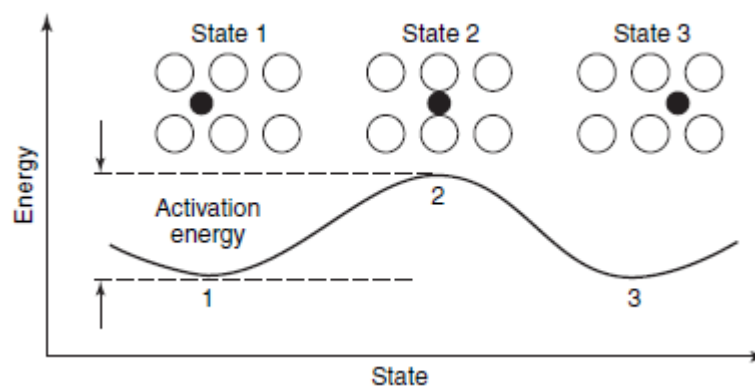
Figure I.2 Diffusion lacunaire à l'état solide

(Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007, Chapter 24)

Il a été observé que le coefficient de diffusion en phase solide augmente avec l'augmentation de la température selon une équation d'Arrhenius de la forme :

$$D_{AB} = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (I.94)$$

Où  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion de A dans le solide B,  $D_0$  est une constante de proportionnalité d'unités compatible avec  $D_{AB}$ ,  $Q$  est l'énergie d'activation en J/mol,  $R$  est la constante thermodynamique (8,314 J/mol K) et  $T$  est la température absolue en K. Il est important de souligner que la barrière énergétique rencontrée dans la diffusion interstitielle est significativement plus faible que la barrière énergétique de la diffusion lacunaire.



**Figure I.3** Diffusion interstitielle à l'état solide

(Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007, Chapter 24)

#### **I.7.4 Coefficients de diffusion dans les solides poreux (coefficients de diffusion effectifs)**

Il existe de nombreux exemples où la diffusion moléculaire se produit à travers une phase gazeuse ou liquide située à l'intérieur des pores des solides poreux tels que les adsorbants et les catalyseurs. Lorsque le diamètre des pores se rapproche du diamètre de la molécule diffusante, celle-ci peut interagir avec la paroi du pore. Deux types de diffusion dans les pores seront abordés ci-dessous concernant ce cas : la diffusion de Knudsen des gaz dans les pores cylindriques et la diffusion entravée des solutés dans les pores cylindriques remplis de solvant.

##### ***Diffusion de Knudsen***

Considérons la diffusion de molécules de gaz à travers de très petits pores capillaires. Si le diamètre des pores ( $d_{pore}$ ) est inférieur au libre parcours moyen des molécules de gaz en diffusion ( $\lambda$ ) et que la densité du gaz est faible, les molécules de gaz entreront en collision avec les parois des pores plus fréquemment qu'entrent-elles. Ce processus est connu sous le

nom d'écoulement de Knudsen ou diffusion de Knudsen. Le flux de gaz est réduit par les collisions avec les parois. Le nombre de Knudsen ( $K_n$ ) permet de mesurer l'importance relative de la diffusion de Knudsen, il est donné par la relation suivante :

$$K_n = \frac{\lambda}{d_{pore}} \quad (I.95)$$

Si le nombre  $K_n$  est bien supérieur à un, la diffusion de Knudsen peut être importante (à partir de  $K_n > 0.02$ ). Pour un diamètre de pore donné, le nombre  $K_n$  augmente à mesure que la pression totale du système  $P$  diminue et que la température absolue  $T$  augmente. En pratique, la diffusion de Knudsen ne s'applique qu'aux gaz car pour les liquides le libre parcours moyen est très petit (quelques angströms). Par conséquent, la valeur de  $K_n$  pour les liquides est presque toujours très faible et la diffusion à l'intérieur des pores se fait généralement par diffusion moléculaire ordinaire uniquement. D'après la théorie cinétique des gaz, dans un pore cylindrique droit, la diffusivité de Knudsen ( $D_{KA}$ ) est donnée par :

$$D_{KA} = \frac{d_{pore}}{3} \left( \frac{8 k N T}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad (I.96)$$

$$\Rightarrow D_{KA} = 4850 d_{pore} \left( \frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (I.97)$$

Dans l'équation (I.97),  $d_{pore}$  est en cm,  $M_A$  est en g/mol et la température  $T$  est en K.

En général, la diffusion de Knudsen n'est significative qu'à basse pression et à petit diamètre de pore. Cependant, il existe des situations où la diffusion de Knudsen et la diffusion moléculaire ( $D_{AB}$ ) sont toutes deux importantes ( $0.02 < K_n < 5$ ). Dans ce cas, la diffusivité effective de A dans le mélange binaire A+B ( $D_{Ae}$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{D_{Ae}} = \frac{1 - \alpha y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad \text{où} \quad \alpha = 1 + \frac{\phi_B^*}{\phi_A^*} \quad (I.98)$$

Lorsque  $\phi_A^* = -\phi_B^*$  (contre diffusion équimolaire) ou lorsque  $y_A$  tend vers zéro, l'équation (I.98) se réduit à :

$$\frac{1}{D_{Ae}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \quad (I.99)$$

Les relations (I.98) et (I.99) sont valables pour une diffusion dans des pores cylindriques droits alignés dans un réseau parallèle. Elles indiquent, par une approche de résistances en série, que la diffusion de Knudsen et la diffusion moléculaire sont en compétition l'une avec l'autre.

Dans la plupart des matériaux poreux, les pores de différents diamètres sont tordus et interconnectés les uns avec les autres et le chemin de diffusion de la molécule de gaz à l'intérieur des pores est tortueux. Si l'on suppose un diamètre de pore moyen, une approximation raisonnable du coefficient de diffusion effectif dans les pores aléatoires est donnée par la relation suivante :

$$\dot{D}_{Ae} = \varepsilon^2 D_{Ae} \quad (I.100)$$

Où  $\varepsilon$  est la fraction volumique du vide des pores dans le solide poreux qui est généralement déterminée expérimentalement.

Les quatre types de diffusion poreuse, chacun avec sa corrélation de diffusivité, sont représentés sur la Figure I.4. Les trois premiers types, la diffusion moléculaire pure, la diffusion de Knudsen pure et la diffusion combinée Knudsen et moléculaire, sont considérés dans des pores droits et cylindriques alignés en réseau parallèle. Le quatrième type implique la diffusion via des chemins tortueux qui existent dans la plupart des solides poreux.

#### ***Diffusion entravée dans des pores remplis de solvant***

On considère la diffusion d'un soluté à travers un pore capillaire rempli de solvant liquide. Lorsque le diamètre moléculaire du soluté se rapproche du diamètre du pore, le transport diffusif du soluté à travers le solvant est entravé par la présence du pore et par la paroi du pore. Les modèles qui permettent de déterminer les coefficients de diffusion dans ce cas sont de la forme générale suivante :

$$D_{Ae} = D_{AB}^{\circ} F_1(\varphi) F_2(\varphi) \quad (I.101)$$

Où  $D_{AB}^{\circ}$  est le coefficient de diffusion moléculaire à dilution infinie du soluté A dans le solvant B,  $F_1(\varphi)$  et  $F_2(\varphi)$  sont des facteurs de correction, tous deux théoriquement limités entre 0 et 1. Les deux facteurs de correction sont des fonctions du rapport :

$$\varphi = \frac{d_s}{d_{pore}} = \frac{\text{diamètre moléculaire du soluté}}{\text{diamètre du pore}} \quad (I.102)$$

Le calcul du facteur de correction  $F_1(\varphi)$  est basé sur des arguments géométriques simples :

$$F_1(\varphi) = \frac{\pi(d_{pore} - d_s)^2 / 4}{\pi d_{pore}^2 / 4} = (1 - \varphi)^2 \quad (I.103)$$

valable pour  $0 \leq F_1(\varphi) \leq 1.0$

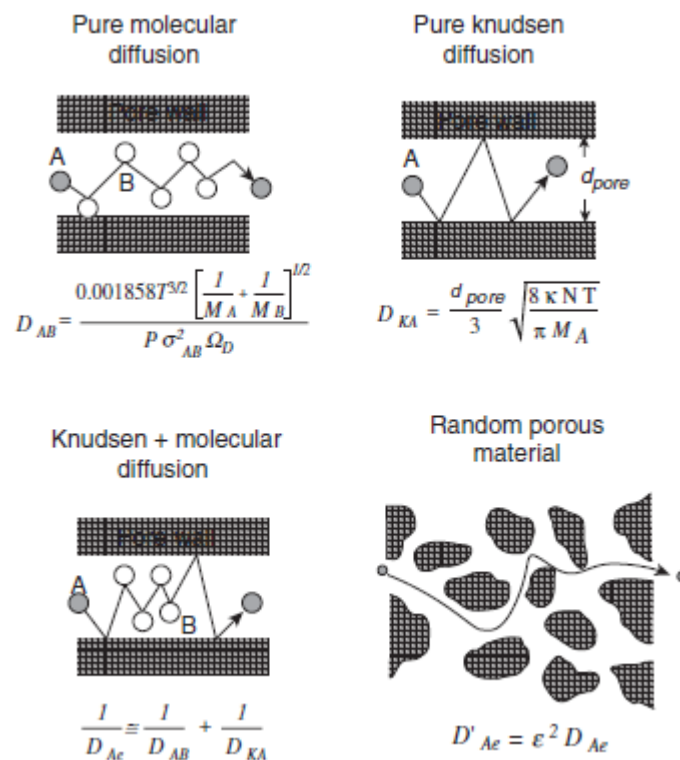
Le calcul du facteur de correction  $F_2(\varphi)$  est basé sur des considérations hydrodynamiques impliquant le mouvement brownien du soluté entravé dans le pore rempli de solvant. Des équations ont été développées pour le calcul de  $F_2(\varphi)$  en supposant que le soluté est une sphère rigide qui diffuse dans un pore cylindrique droit. L'équation la plus courante a été développée par Renkin (1954) :

$$F_2(\varphi) = 1 - 2.104\varphi + 2.09\varphi^3 - 0.95\varphi^5 \quad (\text{I.104})$$

L'équation (I.104) donne des résultats raisonnables pour  $0 \leq \varphi \leq 0.6$ .

**Remarque :**

Lorsque la valeur de  $\varphi$  est supérieure à 1, la molécule de soluté est trop grosse pour pénétrer dans le pore. Ce phénomène est connu sous le nom d'exclusion de soluté et est utilisé pour séparer les grosses biomolécules telles que les protéines à partir de solutions aqueuses diluées contenant des solutés de diamètre beaucoup plus petit. Lorsque la valeur de  $\varphi$  s'approche de 1, les facteurs de correction  $F_1(\varphi)$  et  $F_2(\varphi)$  diminuent et tendent vers zéro, donc à  $\varphi = 1$  le coefficient  $D_{Ae}$  est nul.



**Figure I.4** Types de diffusion poreuse

(Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007, Chapter 24)

## Chapitre II : Équations différentielles de transfert de matière

### II.1 Rappel sur les opérateurs différentiels : gradient, divergence et Laplacien

Les opérateurs mathématiques gradient, divergence et Laplacien sont construits à partir de l'opérateur différentiel nabla ( $\vec{\nabla}$ ) exprimé, en coordonnées cartésiennes, comme suit :

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 1})$$

L'application de l'opérateur nabla à une fonction scalaire  $f(x, y, z)$  donne le gradient de cette fonction qui est un vecteur :

$$\overrightarrow{\text{grad}} f = \vec{\nabla} f = \frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{k} \quad (\text{II. 2})$$

Le produit scalaire entre l'opérateur nabla et une fonction vectorielle  $\vec{A} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix}$  donne la divergence de cette fonction qui est un scalaire :

$$\text{div } \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \quad (\text{II. 3})$$

#### *Théorème de la divergence*

Le flux d'un vecteur à travers une surface fermée est égal à l'intégrale de la divergence de ce vecteur sur le volume délimité par cette surface :

$$\oiint_S \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div } \vec{A} dV \quad (\text{II. 4})$$

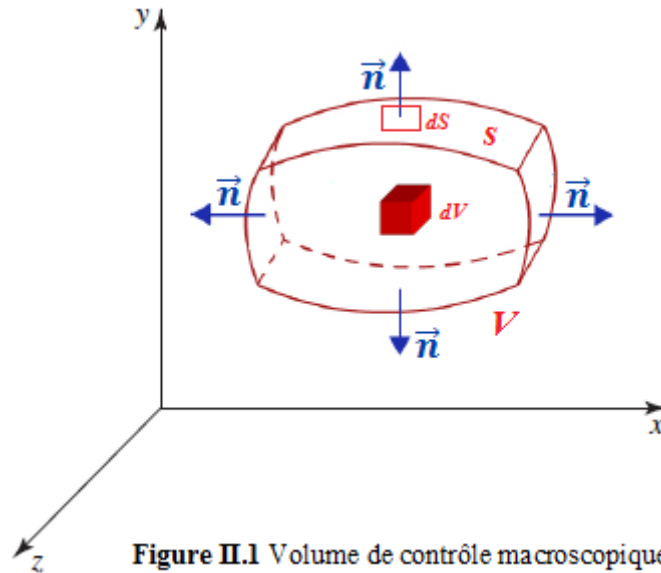
Où  $d\vec{S}$  est le vecteur normal à la surface, dirigé vers l'extérieur.

Le Laplacien d'une fonction scalaire  $f(x, y, z)$  ou Laplacien scalaire, noté  $\Delta$  ou  $\vec{\nabla}^2$ , est la divergence du gradient de cette fonction dont le résultat est un scalaire :

$$\Delta f = \vec{\nabla}^2 f = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} f) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (\text{II. 5})$$

## II.2 Bilan matière et équation de continuité

Considérons un volume de contrôle macroscopique à travers lequel circule un mélange contenant le composant A (Figure II.1). En réalisant les bilans matière global et partiel sur ce volume, nous pouvons déduire l'équation de continuité pour le mélange et pour A.



### II.2.1 Bilan matière global

D'après le principe de conservation de la masse, le bilan matière global à l'échelle macroscopique ( $V$ ) s'écrit :

$$-\iint_S \vec{\phi} \cdot \vec{n} dS = \frac{dm}{dt} \quad (\text{II.6})$$

Ce bilan matière peut être exprimé en mots par :

$$\{\text{débit total entrant}\} - \{\text{débit total sortant}\} = \{\text{débit total d'accumulation}\}$$

Dans l'équation (II.6) :

- $\vec{\phi}(x, y, z, t)$  est le vecteur de densité de flux massique de transport en tout point et à chaque instant.
- $\vec{n}$  est le vecteur normal unitaire orienté vers l'extérieur ( $(\vec{n} dS)$  peut être noté  $d\vec{S}$ ).
- $m$  est la masse totale de la matière présente dans le volume de contrôle  $V$ . Etant donné que la masse volumique ( $\rho$ ) de la matière peut varier d'un point à un autre, la masse  $m$  sera déterminée par la relation suivante :

$$m = \iiint_V \rho dV \quad (\text{II. 7})$$

Puisque le volume de contrôle  $V$  est fixe dans l'espace, le débit massique total d'accumulation devient :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \rho dV = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \quad (\text{II. 8}) \quad \text{tel que } \rho(x, y, z, t)$$

L'équation du bilan matière global (II. 6) devient :

$$- \iint_S \vec{\phi} \cdot \vec{n} ds = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \quad \text{ou} \quad - \iint_S \vec{\phi} d\vec{S} = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \quad (\text{II. 9})$$

Le théorème de la divergence ou théorème de Green énoncé dans la section II.1 permet de convertir une intégrale de surface, telle que  $\iint_S \vec{\phi} d\vec{S}$ , en une intégrale de volume. Grâce à ce théorème, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$- \iiint_V \text{div } \vec{\phi} dV = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \quad (\text{II. 10})$$

$$\Rightarrow \iiint_V \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{\phi} \right) dV = 0 \quad (\text{II. 11})$$

Le volume de contrôle considéré a été choisi arbitrairement sans aucun critère de forme ou de position. Il pourrait s'agir de n'importe quel volume du fluide. Pour que l'équation (II.11) soit toujours vraie, l'intégrande elle-même doit s'annuler partout, car s'il existait un sous-domaine dans lequel elle ne s'annulait pas, on pourrait choisir un volume  $V$  correspondant à ce sous-domaine et obtenir une violation du principe de la conservation de la masse. On peut donc écrire :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{\phi} = 0 \quad (\text{II. 12})$$

Sachant que :  $\vec{\phi} = \rho \vec{U}$ , l'équation ci-dessus devient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } (\rho \vec{U}) = 0 \quad (\text{II. 13})$$

L'équation différentiel (II.13) qui décrit la condition de conservation de la masse est appelée équation de continuité.

### II.2.2 Bilan matière partiel

Pour un constituant  $A$  du mélange, l'équation de conservation de la masse de  $A$  dans le volume  $V$  s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{débit de } A \\ \text{entrant} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de } A \\ \text{sortant} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de } A \\ \text{produit} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de } A \\ \text{accumulé} \end{array} \right\}$$
$$- \iint_S \vec{\phi}_A \cdot \vec{n} \, dS + \iiint_V r_A \, dV = \frac{dm_A}{dt} \quad (\text{II. 14})$$

Où :

- $r_A$  est le taux de production massique du constituant  $A$  par la réaction chimique (c'est la masse de  $A$  produite par unité de temps et par unité de volume). Dans le cas d'une consommation du constituant  $A$  par la réaction chimique,  $r_A$  aura une valeur négative.
- $m_A$  est la masse de  $A$  présente dans le volume de contrôle  $V$ . Etant donné que  $\bar{C}_A$  peut varier d'un point à un autre et que le volume de contrôle est fixe dans l'espace, le débit de  $A$  accumulé s'écrit :

$$\frac{\partial m_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \bar{C}_A \, dV = \iiint_V \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} \, dV \quad (\text{II. 15})$$

La différence entre les débits de  $A$  entrant et sortant peut être transformée en une intégrale de volume sur  $V$  en appliquant le théorème de la divergence :

$$- \iint_S \vec{\phi}_A \cdot \vec{n} \, dS = - \iiint_V \text{div } \vec{\phi}_A \, dV \quad (\text{II. 16})$$

A l'aide des équations (II.15) et (II.16), l'équation du bilan matière partiel (II. 14) devient :

$$- \iiint_V \text{div } \vec{\phi}_A \, dV + \iiint_V r_A \, dV = \iiint_V \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} \, dV \quad (\text{II. 17})$$

$$\Rightarrow \iiint_V \left( \text{div } \vec{\phi}_A - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} \right) dV = 0 \quad (\text{II. 18})$$

Puisque le volume de contrôle  $V$  a été choisi arbitrairement, l'intégrande de l'équation (II.18) doit être égale à zéro en tout point du fluide :

$$\text{div } \vec{\phi}_A - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 19})$$

Cette équation est la forme différentielle de l'équation de conservation de la masse de  $A$ , elle est appelée équation de continuité.

Sachant que :  $\vec{\phi}_A = \bar{C}_A \bar{U}_A$ , l'équation (II.19) peut prendre la forme suivante :

$$\text{div} (\bar{C}_A \bar{U}_A) - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 20})$$

De la même manière, on peut développer l'équation de continuité pour un deuxième constituant  $B$  :

$$\text{div} \vec{\phi}_B - r_B + \frac{\partial \bar{C}_B}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 21})$$

En additionnant les équations (II.19) et (II.21), on obtient :

$$\text{div} (\vec{\phi}_A + \vec{\phi}_B) - (r_A + r_B) + \frac{\partial (\bar{C}_A + \bar{C}_B)}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 22})$$

Dans le cas d'un mélange binaire ( $A + B$ ), on a :

$$\vec{\phi}_A + \vec{\phi}_B = \bar{C}_A \bar{U}_A + \bar{C}_B \bar{U}_B = \bar{C} \bar{U} = \rho \bar{U} \quad (\text{II. 23})$$

$$r_A + r_B = 0 \quad (\text{II. 24}) \quad (\text{par la loi de conservation de la masse})$$

$$\bar{C}_A + \bar{C}_B = \rho \quad (\text{II. 25})$$

En substituant les relations (II.23), (II.24) et (II.25) dans l'équation (II.22), on retrouve l'équation (II.13) de continuité pour le mélange :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} (\rho \bar{U}) = 0$$

Les bilans matière partiels en quantités molaires, pour  $A$  et pour  $B$ , permettent de retrouver les équations suivantes :

$$\text{div} \vec{\phi}_A^* - r_A^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 26})$$

$$\text{div} \vec{\phi}_B^* - r_B^* + \frac{\partial C_B}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 27})$$

Où  $r_A^*$  ( $r_B^*$ ) est le taux de production molaire de  $A$  ( $B$ ) par unité de volume. L'addition des équations de continuité (II.26) et (II.27) donne :

$$\text{div} (\vec{\phi}_A^* + \vec{\phi}_B^*) - (r_A^* + r_B^*) + \frac{\partial (C_A + C_B)}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 28})$$

Pour un mélange binaire ( $A + B$ ), on a :

$$\vec{\phi}_A^* + \vec{\phi}_B^* = C_A \vec{U}_A + C_B \vec{U}_B = C \vec{U}^* \quad (\text{II. 29})$$

$$C_A + C_B = C \quad (\text{II. 30})$$

Cependant, c'est uniquement dans le cas d'une stoechiométrie  $A \rightleftharpoons B$ , qui stipule qu'une molécule de  $B$  est produite pour chaque molécule de  $A$  qui disparaît, que l'on peut écrire :

$$r_A^* + r_B^* = 0 \quad (\text{III. 31}) \text{ (valable uniquement pour } A \rightleftharpoons B)$$

En général, l'équation de continuité du mélange en grandeurs molaires est :

$$\text{div } C \vec{U}^* - (r_A^* + r_B^*) + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 32})$$

Cette équation est obtenue en substituant les relations (II.29) et (II.30) dans l'équation (II.28).

### Remarque :

On peut également retrouver les équations de continuité à partir des bilans matière sur un volume de contrôle différentiel (élément de volume fixe  $\Delta x \Delta y \Delta z$ ). La méthode est détaillée dans de nombreux ouvrages tels que :

- R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, 2002, Chapter 19.
- James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, 2007, Chapter 25.

## II.3 Formes particulières de l'équation différentielle générale de transfert de matière

### II.3.1 Equation générale de transfert de matière

On considère un mélange binaire ( $A + B$ ) pour lequel on peut écrire les équations suivantes du Chapitre I :

$$\vec{\phi}_A = \bar{C}_A \vec{U} + \vec{J}_A \quad (\text{I. 63})$$

$$\vec{\phi}_A^* = C_A \vec{U}^* + \vec{J}_A^* \quad (\text{I. 64})$$

$$\vec{J}_A^* = -C D_{AB} \vec{\nabla} y_A \quad (\text{I. 67})$$

$$\vec{J}_A = -\bar{C} D_{AB} \vec{\nabla} y_A \quad (\text{I. 68})$$

D'après l'équation (I.68), l'équation (I.63) devient :

$$\vec{\phi}_A = \bar{C}_A \vec{U} - \bar{C} D_{AB} \vec{\nabla} y_A \quad (\text{II.33})$$

D'après l'équation (I.67), l'équation (I.64) devient :

$$\vec{\phi}_A^* = C_A \vec{U}^* - C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A \quad (\text{II.34})$$

Pour évaluer les profils de concentration à l'aide des équations de continuité (II.19) et (II.26), on remplace dans ces équations les densités de flux  $\vec{\phi}_A$  et  $\vec{\phi}_A^*$  par les expressions (II.33) et (II.34) :

$$\vec{\nabla} \cdot (\bar{C}_A \vec{U} - \bar{C} D_{AB} \vec{\nabla} y_A) - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot (C_A \vec{U}^* - C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A) - r_A^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$$

On trouve :

$$\vec{\nabla} \cdot \bar{C}_A \vec{U} - \vec{\nabla} \cdot \bar{C} D_{AB} \vec{\nabla} y_A - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.35})$$

$$\vec{\nabla} \cdot C_A \vec{U}^* - \vec{\nabla} \cdot C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A - r_A^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.36})$$

Les équations (II.35) et/ou (II.36) peuvent être utilisées pour décrire les profils de concentration au sein d'un système diffusant. Ces deux équations sont tout à fait générales, mais relativement peu maniables. Elles peuvent être simplifiées, comme indiqué ci-dessous, en formulant des hypothèses restrictives.

### II.3.2 Cas particuliers

Les formes simplifiées de l'équation générale de transfert de matière comprennent :

- a) Dans le cas où la masse volumique ( $\bar{C}$ ) et le coefficient de diffusion ( $D_{AB}$ ) sont supposés constants, l'équation (II.35) devient :

$$\bar{C}_A \vec{\nabla} \cdot \vec{U} + \vec{U} \vec{\nabla} \bar{C}_A - D_{AB} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} (\bar{C} y_A) - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0$$

$$\Rightarrow \bar{C}_A \vec{\nabla} \cdot \vec{U} + \vec{U} \vec{\nabla} \bar{C}_A - D_{AB} \vec{\nabla}^2 \bar{C}_A - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.37})$$

De plus, on a  $\vec{\nabla} \cdot \vec{U} = 0$  car d'après l'équation (II.13) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \Rightarrow \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{U} = 0 \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{U} = 0 \quad (\rho = \bar{C} = \text{constante})$$

Par conséquent l'équation (II.37) devient :

$$\vec{U} \vec{\nabla} \bar{C}_A - D_{AB} \vec{\nabla}^2 \bar{C}_A - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \vec{U} \vec{\nabla} \bar{C}_A = D_{AB} \vec{\nabla}^2 \bar{C}_A + r_A \quad (\text{II.38})$$

En divisant chaque terme de l'équation (II.38) par la masse molaire de A, on obtient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{U} \vec{\nabla} C_A = D_{AB} \vec{\nabla}^2 C_A + r_A^* \quad (\text{II.39})$$

- b) Dans le cas où  $r_A^* = 0$  (absence de réaction chimique), et si  $\bar{C}$  et  $D_{AB}$  sont supposés constants, l'équation (II.39) se réduit à :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{U} \vec{\nabla} C_A = D_{AB} \vec{\nabla}^2 C_A \quad (\text{II.40})$$

- c) Dans le cas où il n'y a pas de mouvement de fluide,  $\vec{U} = \vec{0}$ , pas de terme de production,  $r_A^* = 0$ , et pas de variation de  $\bar{C}$  ou de  $D_{AB}$ , l'équation (II.40) se réduit à :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \vec{\nabla}^2 C_A \quad (\text{II.41})$$

L'équation (II.41) est communément appelée deuxième loi de Fick. L'hypothèse d'absence de mouvement du fluide ( $\vec{U} = \vec{0}$ ) restreint son application à la diffusion dans les solides ou dans les liquides au repos, et aux systèmes binaires de gaz ou de liquides, dans lesquels  $\vec{\phi}_A^*$  et  $\vec{\phi}_B^*$  sont de même grandeur mais de directions opposées (cas de la contre-diffusion équimolaire).

- d) Lorsque le processus est à l'état stationnaire, c'est-à-dire  $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$ , les équations (II.39), (II.40) et (II.41) peuvent être simplifiées davantage. Pour une masse volumique constante et un coefficient de diffusion constant, on obtient :

$$\vec{U} \vec{\nabla} C_A = D_{AB} \vec{\nabla}^2 C_A + r_A^* \quad (\text{II.42})$$

Pour une masse volumique constante, une diffusivité constante et en l'absence de réaction chimique,  $r_A^* = 0$ , on obtient :

$$\vec{U} \vec{\nabla} C_A = D_{AB} \vec{\nabla}^2 C_A \quad (\text{II.43})$$

Si de plus,  $\vec{U} = \vec{0}$ , on trouve :

$$\bar{\nabla}^2 C_A = 0 \quad (\text{II. 44})$$

L'équation (II.44) est l'équation de Laplace en termes de concentration molaire.

## II.4 Equations différentielles en coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques

Les équations (II.35) à (II.44) sont écrites sous forme vectorielle, elles sont donc applicables à tout système de coordonnées orthogonales. La transformation de l'une de ces équations vers le système de coordonnées souhaité est réalisée en écrivant l'opérateur Laplacien ( $\bar{\nabla}^2$ ) sous la forme appropriée. La deuxième loi de Fick, écrite en coordonnées cartésiennes ( $x, y, z$ ), est la suivante :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left[ \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] \quad (\text{II. 45})$$

En coordonnées cylindriques ( $r, \theta, z$ ) :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left[ \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] \quad (\text{II. 46})$$

En coordonnées sphériques ( $r, \theta, \varphi$ ) :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \varphi^2} \right] \quad (\text{II. 47})$$

L'équation de continuité de A, écrite en coordonnées cartésiennes ( $x, y, z$ ), est la suivante :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[ \frac{\partial \phi_{A,x}^*}{\partial x} + \frac{\partial \phi_{A,y}^*}{\partial y} + \frac{\partial \phi_{A,z}^*}{\partial z} \right] = r_A^* \quad (\text{II. 48})$$

En coordonnées cylindriques ( $r, \theta, z$ ) :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \phi_{A,r}^*) + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_{A,\theta}^*}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi_{A,z}^*}{\partial z} \right] = r_A^* \quad (\text{II. 49})$$

En coordonnées sphériques ( $r, \theta, \varphi$ ) :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \phi_{A,r}^*) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\phi_{A,\theta}^* \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \phi_{A,\varphi}^*}{\partial \varphi} \right] = r_A^* \quad (\text{II. 50})$$

## **II.5 Conditions initiales et conditions aux limites**

Les équations différentielles de transfert de matière permettent une description complète du processus de transfert de matière lorsque les conditions initiales et les conditions aux limites sont connues. Ces conditions sont utilisées pour spécifier les bornes d'intégration ou pour déterminer les constantes d'intégration associées à la résolution mathématique des équations différentielles.

### **II.5.1 Conditions initiales**

La condition initiale des processus de transfert de matière est la concentration de l'espèce diffusante au début de l'intervalle de temps considéré. Cette concentration est généralement exprimée en unité massique ou molaire. Elle peut être égale à une constante, par exemple :

$$\text{à } t = 0 \rightarrow \bar{C}_A = \bar{C}_{A0}$$

$$\text{à } t = 0 \rightarrow C_A = C_{A0}$$

ou peut être plus complexe si la distribution initiale de concentration dans le volume de contrôle de diffusion est spécifiée. Les conditions initiales sont uniquement associées aux processus en régime instationnaire (transitoire) ou quasi-stationnaire.

### **II.5.2 Conditions aux limites**

Quatre types de conditions aux limites sont fréquemment rencontrés dans le transfert de matière :

#### **a) La concentration de l'espèce diffusante A est spécifiée à l'interface**

La concentration de A au niveau de la surface limite peut être exprimée de différentes manières, par exemple en fraction molaire dans la phase vapeur ( $y_{As}$ ), en fraction molaire dans la phase liquide ( $x_{As}$ ), en concentration massique ( $\bar{C}_{As}$ ), en concentration molaire ( $C_{As}$ ), etc. Lorsque la surface est délimitée par un composant A pur dans une phase et un mélange dans la seconde phase, la concentration de A dans le mélange à l'interface correspond généralement à l'état de saturation thermodynamique. Par exemple, pour un mélange liquide en contact avec un solide pur A, la concentration de A dans le liquide à la surface est la limite de solubilité de A dans le liquide  $C_A^*$ , autrement dit  $C_{As} = C_A^*$ . Dans le cas où les deux phases considérées sont des mélanges

contenant  $A$ , la concentration de ce dernier à l'interface pourra être spécifiée par les lois d'équilibre thermodynamique entre les deux phases. Par exemple, les conditions aux limites à une interface gaz-solide sont déterminées par l'équation suivante :

$$C_{A,solide} = S \times P_A$$

où  $C_{A,solide}$  est la concentration molaire de  $A$  dans le solide à l'interface en  $\text{kg mol/m}^3$ ,  $P_A$  est la pression partielle de  $A$  en phase gazeuse sur le solide en Pa, tandis que  $S$  est le coefficient de partage exprimé en  $\text{kg mol/m}^3 \text{ Pa}$ .

**b) Le flux de  $A$  est nul à une limite ou à un axe de symétrie**

Cette situation peut se produire au niveau d'une surface limite imperméable, ou au niveau de l'axe de symétrie du volume de contrôle, où le flux net est nul. Dans les deux cas, pour un flux unidimensionnel selon  $z$ ,

$$\phi_A^*|_{z=0} = J_A^*|_{z=0} = -D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{ou} \quad \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

de telle sorte que la limite imperméable ou l'axe de symétrie se situe à  $z = 0$ .

**c) Le flux de transfert par convection est spécifié à la surface limite**

Lorsqu'un fluide s'écoule à travers la surface limite, le flux peut être défini par convection. Par exemple, à une surface située à  $z = 0$ , le flux de transfert de matière par convection à travers la couche limite du fluide est

$$\phi_A^*|_{z=0} = k_c (C_{As} - C_{A\infty})$$

où  $C_{As}$  est la concentration en surface de  $A$  à  $z = 0$ ,  $C_{A\infty}$  est la concentration de  $A$  dans le fluide en écoulement et  $k_c$  est le coefficient de transfert par convection qui sera défini dans le Chapitre V.

**d) La surface limite de réaction est spécifiée**

Il existe trois situations courantes, toutes liées à des réactions hétérogènes en surface :

- Le flux d'une espèce peut être lié au flux d'une autre espèce par la stoechiométrie des réactions chimiques. Par exemple, considérons une réaction chimique à la surface de type  $A + 2B \rightarrow 3C$ , où les réactifs  $A$  et  $B$  diffusent vers la surface et le produit  $C$  diffuse loin de la surface. Les flux de  $A$  et  $B$  se déplacent dans la direction opposée au flux de  $C$ . Par conséquent,

$$\phi_B^* = 2 \phi_A^* \quad \text{et} \quad \phi_C^* = -3 \phi_A^*$$

- La vitesse de la réaction chimique peut être spécifiée à la surface, ce qui permet de déterminer le flux à la surface. Par exemple, si le composant  $A$  est consommé par une réaction de premier ordre sur une surface à  $z=0$  et que la direction  $z$  positive est opposée à la direction du flux de  $A$  le long de  $z$ , alors

$$\phi_A^*|_{z=0} = -k_s C_{As} \quad (\text{II. 51})$$

où  $k_s$  est la constante de vitesse de la réaction en surface exprimée en  $s^{-1}$ .

- La réaction peut être tellement rapide que  $C_{As} = 0$  (si  $A$  est le réactif limitant de la réaction chimique).

## Chapitre III : Diffusion unidimensionnelle stationnaire et quasi-stationnaire

### III.1 Expression du flux molaire dans un système binaire

On considère, dans le présent chapitre, le transfert de matière en régime stationnaire dans des systèmes simples où la concentration et le flux molaire sont fonction d'une seule et même coordonnée spatiale. Dans un système binaire composé de  $A$  et  $B$ , le flux molaire est exprimé par la relation suivante :

$$\vec{\phi}_A^* = C_A \vec{U}^* - C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A \quad (\text{II. 34})$$

Sachant que :

$$\vec{\phi}^* = C \vec{U}^* \quad (\text{I. 56})$$

$$\vec{\phi}^* = \sum_{i=1}^n \vec{\phi}_i^* \quad (\text{I. 58})$$

L'équation (II.34) devient :

$$\begin{aligned} \vec{\phi}_A^* &= C_A \frac{\vec{\phi}^*}{C} - C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A = C_A \frac{(\vec{\phi}_A^* + \vec{\phi}_B^*)}{C} - C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A \\ \Rightarrow \vec{\phi}_A^* &= \dot{y}_A (\vec{\phi}_A^* + \vec{\phi}_B^*) - C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{y}_A \quad (\text{III. 1}) \end{aligned}$$

Puisque la diffusion est unidimensionnelle, par exemple dans la direction de  $z$ , l'équation (III.1) s'écrit :

$$\phi_{A,z}^* = \dot{y}_A (\phi_{A,z}^* + \phi_{B,z}^*) - C D_{AB} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \quad (\text{III. 2})$$

### III.2 Diffusion stationnaire à travers un film de gaz stagnant

La cellule de diffusion d'Arnold est un dispositif utilisé pour mesurer expérimentalement le coefficient de diffusion ou la diffusivité d'un gaz. Ce dispositif est représenté sur la Figure III.1. Le tube de faible diamètre est partiellement rempli de liquide ( $A$  pur). Le gaz  $B$ , qui s'écoule à l'extrémité ouverte du tube, présente une solubilité négligeable dans le liquide  $A$  et est chimiquement inerte vis-à-vis de ce dernier. Le système est maintenu à température et pression constantes ( $T$  et  $P$ ). Le composant  $A$  s'évapore et diffuse dans la phase gazeuse. Le courant de gaz  $B$  permet de balayer une partie ou la totalité des molécules de  $A$ . La quantité de  $A$  vaporisé peut être mesurée physiquement et exprimée mathématiquement en termes de flux molaire.

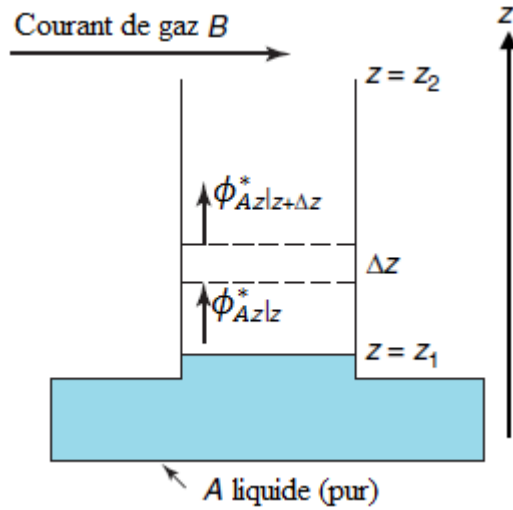


Figure III.1 Cellule de diffusion d'Arnold

L'équation de continuité de  $A$  est donnée par :

$$\text{div } \vec{\phi}_A^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = r_A^* \quad (\text{II. 26})$$

Cette équation s'écrit en coordonnées cartésiennes comme suit :

$$\left[ \frac{\partial \phi_{A,x}^*}{\partial x} + \frac{\partial \phi_{A,y}^*}{\partial y} + \frac{\partial \phi_{A,z}^*}{\partial z} \right] + \frac{\partial C_A}{\partial t} = r_A^* \quad (\text{II. 48})$$

En admettant que :

- Il n'y a ni production ni consommation de  $A$ , c'est-à-dire  $r_A^* = 0$ .
- La diffusion de  $A$  a atteint l'état stationnaire avec  $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$ .
- Le transfert de  $A$  est unidirectionnel le long de l'axe  $z$ .

Dans ce cas, l'équation (II.48) devient :

$$\frac{d\phi_{A,z}^*}{dz} = 0 \quad (\text{III. 3})$$

De la même manière, on peut retrouver pour le composant  $B$  l'équation suivante :

$$\frac{d\phi_{B,z}^*}{dz} = 0 \quad (\text{III. 4})$$

Par conséquent, les flux molaires de  $A$  et de  $B$  sont constants le long de la zone de diffusion (de  $z_1$  à  $z_2$ ). Etant donnée que le gaz  $B$  est insoluble dans  $A$ , le flux molaire de  $B$  ( $\phi_{B,z}^*$ ) au niveau  $z = z_1$  est nul. On en déduit que  $\phi_{B,z}^* = 0$  tout au long de la zone de diffusion. On peut donc conclure que le composant  $B$  est un gaz stagnant. Dans ce cas, l'équation (III.2) devient:

$$\begin{aligned}\phi_{A,z}^* &= \dot{y}_A \phi_{A,z}^* - C D_{AB} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \quad \Rightarrow \\ \phi_{A,z}^* &= \frac{-C D_{AB}}{1 - \dot{y}_A} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \quad (\text{III. 5})\end{aligned}$$

Cette équation peut être intégrée entre les deux conditions aux limites :

$$\begin{aligned}\text{à } z = z_1 & \quad \dot{y}_A = \dot{y}_{A1} \\ \text{à } z = z_2 & \quad \dot{y}_A = \dot{y}_{A2}\end{aligned}$$

Comme indiqué dans la section II.5.2, à l'interface  $z = z_1$ , la fraction molaire  $\dot{y}_{A1}$  est spécifiée par la pression de vapeur saturante de  $A$  à la température  $T$ .

$$\int_{z_1}^{z_2} \phi_{A,z}^* dz = \int_{\dot{y}_{A1}}^{\dot{y}_{A2}} \frac{-C D_{AB}}{1 - \dot{y}_A} d\dot{y}_A$$

En admettant que le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  ne dépend pas de la concentration et sachant que  $T$  et  $P$  sont constants, l'équation ci-dessus devient :

$$\begin{aligned}\phi_{A,z}^* \int_{z_1}^{z_2} dz &= C D_{AB} \int_{\dot{y}_{A1}}^{\dot{y}_{A2}} -\frac{d\dot{y}_A}{1 - \dot{y}_A} \quad \Rightarrow \\ \phi_{A,z}^* &= \frac{C D_{AB}}{(z_2 - z_1)} \ln \frac{(1 - \dot{y}_{A2})}{(1 - \dot{y}_{A1})} \quad (\text{III. 6})\end{aligned}$$

L'équation (III.6) peut également s'écrire en termes de pression. Pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned}C &= \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{V} = \frac{P}{RT} \\ \dot{y}_A &= \frac{P_A}{P}\end{aligned}$$

Dans ce cas, l'équation (III.6) devient :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{P D_{AB}}{RT(z_2 - z_1)} \ln \frac{(P - P_{A2})}{(P - P_{A1})} \quad (\text{III. 7})$$

L'équation (III.6) peut être écrite en fonction de la concentration moyenne logarithmique du composant  $B$  ( $\dot{y}_{B,lm}$ ) définie comme suit :

$$\dot{y}_{B,lm} = \frac{\dot{y}_{B2} - \dot{y}_{B1}}{\ln(\dot{y}_{B2}/\dot{y}_{B1})} \quad (\text{III. 8})$$

Puisque le mélange est binaire, l'équation (III.8) peut être écrite comme suit :

$$\dot{y}_{B,lm} = \frac{(1 - \dot{y}_{A2}) - (1 - \dot{y}_{A1})}{\ln[(1 - \dot{y}_{A2})/(1 - \dot{y}_{A1})]} = \frac{\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2}}{\ln[(1 - \dot{y}_{A2})/(1 - \dot{y}_{A1})]} \quad (\text{III. 9})$$

En insérant l'équation (III.9) dans l'équation (III.6), on obtient l'équation suivante :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{C D_{AB}}{(z_2 - z_1)} \frac{(\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2})}{\dot{y}_{B,lm}} \quad (\text{III. 10})$$

Pour un gaz parfait :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{P D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \frac{(P_{A1} - P_{A2})}{P_{B,lm}} \quad (\text{III. 11})$$

Les équations (III.10) et (III.11) sont communément appelées équations de diffusion à l'état stationnaire d'un gaz à travers un second gaz stagnant. De nombreuses opérations de transfert de matière impliquent la diffusion d'un composant gazeux à travers un autre composant immobile ou non diffusant; l'absorption est une opération typique définie par ces deux équations. Le profil de concentration en termes de pression pour ce type de diffusion est représenté sur la Figure III.2.

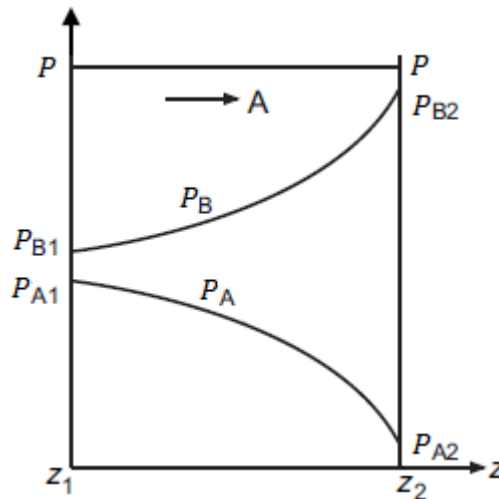


Figure III.2 Diffusion de A à travers B stagnant

### III.3 Diffusion quasi-stationnaire à travers un film de gaz stagnant

Dans de nombreuses opérations impliquant un transfert de matière, une des surfaces limites peut se déplacer avec le temps. Si la longueur du trajet de diffusion varie légèrement pendant une longue période, un modèle de diffusion quasi-stationnaire pourra être utilisé. Dans ce cas, le flux molaire à travers un gaz stagnant sera décrit par l'équation (III.10). Considérons la Figure III.1 avec une surface de liquide en mouvement comme illustré sur la

Figure III.3. Deux niveaux de surface sont représentés, l'un à l'instant  $t_0$  et l'autre à l'instant  $t_1$ . Si  $t_1 - t_0$  est une période de temps relativement longue et que la différence entre les deux niveaux ne représente qu'une petite fraction de la longueur totale du trajet de diffusion, le flux molaire dans la phase gazeuse pourra être évalué à tout instant  $t$  de cette période par :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{C D_{AB} (\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2})}{z \dot{y}_{B,lm}} \quad (\text{III. 10})$$

Où  $z$  est la longueur du trajet de diffusion à l'instant  $t$ .

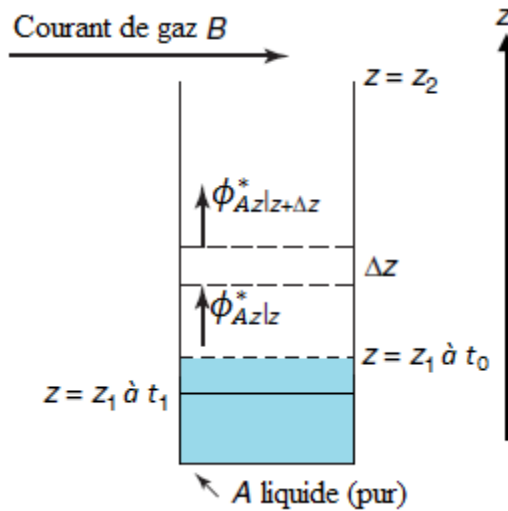


Figure III.3 Cellule de diffusion d'Arnold avec une interface liquide-vapeur en mouvement

Le flux molaire  $\phi_{A,z}^*$  est relié à la quantité de  $A$  quittant le liquide par la relation suivante :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{\rho_{A,l}}{M_A} \frac{dz}{dt} \quad (\text{III. 12})$$

Où  $\rho_{A,l}/M_A$  est la densité molaire de  $A$  dans la phase liquide. Sous un régime quasi-stationnaire, les équations (III.10) et (III.12) peuvent être combinées comme suit :

$$\frac{C D_{AB} (\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2})}{z \dot{y}_{B,lm}} = \frac{\rho_{A,l}}{M_A} \frac{dz}{dt}$$

L'équation ci-dessus peut être intégrée à partir de  $t = 0$  à  $t$  et de  $z = z_{t_0}$  à  $z = z_t$  :

$$\int_{t=0}^t dt = \frac{\dot{y}_{B,lm} \rho_{A,l}/M_A}{C D_{AB} (\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2})} \int_{z_{t_0}}^{z_t} z dz \quad \Rightarrow$$

$$t = \frac{\dot{y}_{B,lm} \rho_{A,l} / M_A}{C D_{AB} (\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2})} \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{2} \right) \quad (\text{III. 13})$$

L'équation (III.13) indique que pour une diffusion quasi-stationnaire la variation de  $(z_t^2 - z_{t_0}^2)$  en fonction du temps est linéaire. Le réarrangement de cette équation permet d'obtenir l'expression suivante :

$$D_{AB} = \frac{\dot{y}_{B,lm} \rho_{A,l} / M_A}{C (\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2}) t} \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{2} \right) \quad (\text{III. 14})$$

L'équation (III.14) est couramment utilisée pour évaluer le coefficient de diffusion en phase gazeuse ( $D_{AB}$ ) à partir des données expérimentales de la cellule d'Arnold.

### III.4 Calcul du temps d'évaporation

#### Exemple

(Source : Slim Ouzzane, *Travaux Dirigés de Transfert de Matière : Exercices avec Solutions*, OPU, Alger, 1996)

A la suite de l'ouverture accidentelle d'une vanne, de l'eau s'est déversée sur le sol d'un atelier industriel où il est difficile de connaître et d'atteindre la surface mouillée. On souhaite estimer le temps nécessaire à l'évaporation de l'eau dans l'air ambiant. L'épaisseur du film liquide qui se trouve à une température de **25°C** est de **1 mm**. L'air ambiant est à la même température et est sous une pression de **1 atm**. L'humidité absolue de l'air est de **0,002 g d'eau/g d'air sec**.

L'évaporation a lieu par diffusion moléculaire à travers un film de gaz de **5 mm** d'épaisseur. Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à **298 K** et sous **1 atm** est de **0,26 cm<sup>2</sup>/s**. Dans ces conditions, l'humidité saturée est de **0,0189 g d'eau/g d'air sec**.

- 1) Calculer les fractions molaires de l'eau (A) et de l'air (B) aux extrémités de la couche de diffusion.
- 2) Calculer la concentration molaire totale dans la couche de diffusion.
- 3) Quel est le temps nécessaire à l'évaporation totale de la flaque d'eau sachant que le régime est quasi-stationnaire.

**Solution**

1) Calcul de  $\dot{y}_{A1}$ ,  $\dot{y}_{A2}$ ,  $\dot{y}_{B1}$  et  $\dot{y}_{B2}$

Le mélange considéré est binaire donc :

$$\dot{y}_A + \dot{y}_B = 1 \Rightarrow \dot{y}_B = 1 - \dot{y}_A$$

On commence par trouver l'expression de  $\dot{y}_A$  en fonction de  $\bar{y}_A$  :

$$\dot{y}_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{g_A/M_A}{g_A/M_A + g_B/M_B}$$

On divise le numérateur et le dénominateur par  $g_B$ , on trouve :

$$\dot{y}_A = \frac{\bar{y}_A/M_A}{\bar{y}_A/M_A + 1/M_B}$$

$$\text{à } z = z_1 \quad \dot{y}_{A1} = \frac{0,0189/18}{0,0189/18 + 1/29} = \mathbf{0,0296}$$

$$\dot{y}_{B1} = 1 - 0,0296 = \mathbf{0,9704}$$

$$\text{à } z = z_2 \quad \dot{y}_{A2} = \frac{0,002/18}{0,002/18 + 1/29} = \mathbf{0,0032}$$

$$\dot{y}_{B2} = 1 - 0,0032 = \mathbf{0,9968}$$

2) Calcul de  $C$

On considère le mélange gazeux (air+vapeur d'eau) comme gaz parfait :

$$C = \frac{P}{RT} \Rightarrow C = \frac{1}{0,082 \times 298} = \mathbf{0,409 \text{ mol/l}}$$

3) Calcul de  $t$

La diffusion est unidirectionnelle, quasi-stationnaire et sans réaction chimique. Dans ce cas, l'équation (III.13) permet de calculer le temps d'évaporation :

$$t = \frac{\dot{y}_{B,lm} \rho_{A,l}/M_A}{C D_{AB} (\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2})} \left( \frac{z_t^2 - z_{t_0}^2}{2} \right) \quad (\text{III. 13})$$

On calcul  $\dot{y}_{B,lm}$  d'après l'équation (III.8) :

$$\dot{y}_{B,lm} = \frac{\dot{y}_{B2} - \dot{y}_{B1}}{\ln(\dot{y}_{B2}/\dot{y}_{B1})} \Rightarrow \dot{y}_{B,lm} = \frac{0,9968 - 0,9704}{\ln(0,9968/0,9704)} = \mathbf{0,9835}$$

$$\text{à } t = 0 : \quad z_{t_0} = z_2 - z_1 = 5 \text{ mm}$$

$$\text{à } t : \quad z_t = z_{t_0} + e = 5 + 1 = 6 \text{ mm} \quad e \text{ étant l'épaisseur de la flaque d'eau}$$

$$t = \frac{0,9835 \times 1/18}{0,0409 \times 0,26 (0,0296 - 0,0032) 10^{-5}} \left( \frac{0,06^2 - 0,05^2}{2} \right) = \mathbf{10704 \text{ s}}$$

### III.5 Contre-diffusion équimolaire

Lors du processus de distillation de deux constituants ( $A$  et  $B$ ) dont les chaleurs latentes molaires de vaporisation sont égales, les flux molaires des gaz  $A$  et  $B$  sont égaux mais agissent dans des directions opposés. Ce type de diffusion est appelé contre-diffusion équimolaire.

On considère deux chambres contenant les constituants gazeux  $A$  et  $B$ , reliées par un passage (Figure III.4), de telle sorte que chaque molécule de gaz  $A$  qui se déplace selon l'axe  $z$  est remplacée par une molécule de gaz  $B$  et vice-versa, autrement dit :  $\phi_{A,z}^* = -\phi_{B,z}^*$ . Le flux molaire de  $A$  en régime stationnaire est exprimé par la relation suivante :

$$\phi_{A,z}^* = \dot{y}_A (\phi_{A,z}^* + \phi_{B,z}^*) - C D_{AB} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \quad (\text{III. 2})$$

À température et pression constantes la concentration totale  $C$  est constante, l'équation (III.2) peut s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} \phi_{A,z}^* &= \dot{y}_A (\phi_{A,z}^* + \phi_{B,z}^*) - D_{AB} \frac{d(\dot{y}_A C)}{dz} \quad \Rightarrow \\ \phi_{A,z}^* &= \dot{y}_A (\phi_{A,z}^* + \phi_{B,z}^*) - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (\text{III. 15}) \end{aligned}$$

Dans le cas d'une contre-diffusion équimolaire où  $\phi_{A,z}^* = -\phi_{B,z}^*$ , l'équation précédente devient :

$$\phi_{A,z}^* = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (\text{III. 16})$$

L'équation (III.16) peut être intégrée entre les conditions aux limites suivantes :

$$\text{à } z = z_1 \quad C_A = C_{A1}$$

$$\text{à } z = z_2 \quad C_A = C_{A2}$$

$$\int_{z_1}^{z_2} \phi_{A,z}^* dz = \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} -D_{AB} dC_A \quad (\text{III. 17})$$

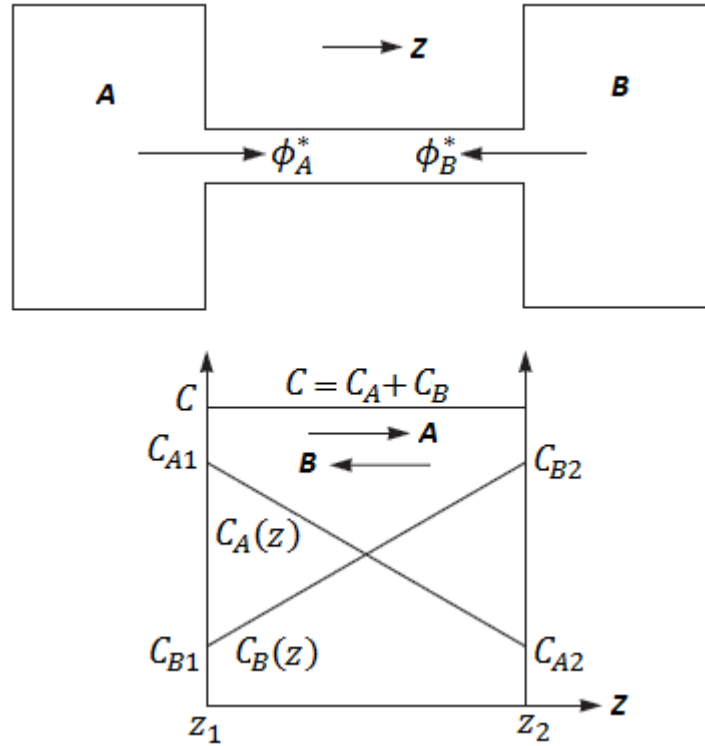


Figure III.4 Contre-diffusion équimolaire

La diffusion est unidirectionnelle, stationnaire et sans réaction chimique. Dans ce cas, l'équation (III.3) est valable :

$$\frac{d\phi_{A,z}^*}{dz} = 0 \quad (\text{III. 3})$$

Par conséquent, le flux molaire  $\phi_{A,z}^*$  est constant tout au long de la zone de diffusion. De plus, en admettant que le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  ne dépend pas de la concentration et sachant que  $T$  et  $P$  sont constants, l'équation (III.17) devient :

$$\begin{aligned} \phi_{A,z}^* \int_{z_1}^{z_2} dz &= -D_{AB} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A \quad \Rightarrow \\ \phi_{A,z}^* &= \frac{D_{AB}}{(z_2 - z_1)} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (\text{III. 18}) \end{aligned}$$

Dans le cas d'un gaz parfait, la concentration molaire de A est donnée par :

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

En remplaçant  $C_A$  en fonction de la pression partielle  $P_A$  dans l'équation (III.18), on obtient :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} (P_{A1} - P_{A2}) \quad (\text{III. 19})$$

Les équations (III.18) et (III.19) sont communément appelées équations de contre-diffusion équimolaire à l'état stationnaire.

Le profil de concentration pour les processus de contre-diffusion équimolaire peut être obtenu à partir de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\phi_{A,z}^*}{dz} = 0 \quad (\text{III. 3})$$

En substituant l'équation (III.16) dans l'équation (III.3), on obtient :

$$\frac{d}{dz} \left( -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \right) = 0$$

ou

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0$$

Cette équation du second ordre peut être intégrée deux fois par rapport à  $z$  pour donner :

$$C_A = a z + b$$

Les deux constantes  $a$  et  $b$  sont évaluées en utilisant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \text{à } z = z_1 \quad C_A &= C_{A1} \\ \text{à } z = z_2 \quad C_A &= C_{A2} \end{aligned}$$

On obtient ainsi le profil de concentration linéaire :

$$\frac{C_A - C_{A1}}{C_{A1} - C_{A2}} = \frac{z - z_1}{z_1 - z_2} \quad (\text{III. 20})$$

Les profils de concentration des composants  $A$  et  $B$  sont représentés sur la Figure III.4.

### **III.6 Applications pour différentes géométries (plan, cylindre, sphère)**

Lorsque la diffusion d'une *très petite quantité* de  $A$  se produit au sein d'une espèce  $B$  stagnante, le mouvement moléculaire associé au transfert de matière n'induit pas de mouvement significatif du milieu. Cette situation est fréquente lorsqu'on considère la diffusion d'un gaz ou d'un liquide dilué au sein d'un liquide au repos ou d'un solide. Dans ces cas, le milieu peut être considéré comme immobile ( $\vec{U} = \vec{0}$  ou  $\vec{U}^* = \vec{0}$ ) et le terme de convection des équations (I.63) et (I.64) peut être négligé :

$$\vec{\phi}_A = \overline{C}_A \vec{U} + \vec{j}_A \quad (\text{I. 63})$$

$$\vec{\phi}_A^* = C_A \vec{U}^* + \vec{j}_A^* \quad (\text{I. 64})$$

On obtient :

$$\vec{\phi}_A = \vec{j}_A = -\bar{C} D_{AB} \vec{\nabla} x_A \quad (\text{III. 21})$$

$$\vec{\phi}_A^* = \vec{j}_A^* = -C D_{AB} \vec{\nabla} \dot{x}_A \quad (\text{III. 22})$$

Étant donné que la concentration de A est très faible, la concentration totale du milieu C ou  $\bar{C}$  sera approximativement égale à la concentration de B.

Lorsque l'approximation du milieu immobile est appropriée et que le régime de diffusion est unidirectionnelle, stationnaire et sans réaction chimique, la combinaison des équations (III.3) et (III.22) donne :

$$\frac{d}{dz} \left( C D_{AB} \frac{d\dot{x}_A}{dz} \right) = 0 \quad (\text{III. 23})$$

On considère la diffusion de A à travers une paroi plane comme illustré sur la Figure III.5. En supposant que C et  $D_{AB}$  sont constants, l'équation (III.23) peut être résolue en utilisant les conditions aux limites :

$$\text{à } z = z_1 \quad \dot{x}_A = \dot{x}_{A1}$$

$$\text{à } z = z_2 \quad \dot{x}_A = \dot{x}_{A2}$$

On obtient :

$$\dot{x}_A(z) = (\dot{x}_{A2} - \dot{x}_{A1}) \frac{z}{(z_2 - z_1)} + \dot{x}_{A1} \quad (\text{III. 24})$$

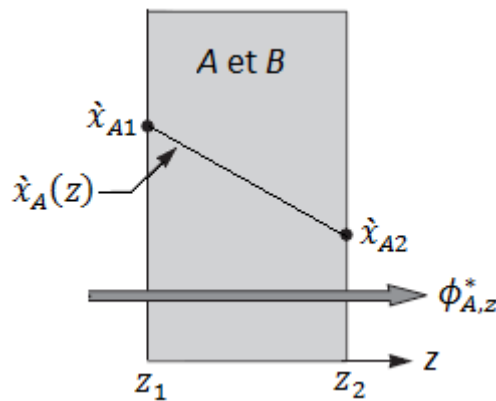


Figure III.5 Diffusion unidirectionnelle à travers une paroi plane

L'équation (III.22) devient :

$$\phi_{A,z}^* = -C D_{AB} \frac{d\dot{x}_A}{dz} = -C D_{AB} \frac{d}{dz} \left[ (\dot{x}_{A2} - \dot{x}_{A1}) \frac{z}{(z_2 - z_1)} + \dot{x}_{A1} \right]$$

$$\phi_{A,z}^* = -C D_{AB} \frac{(\dot{x}_{A2} - \dot{x}_{A1})}{(z_2 - z_1)} \quad (\text{III. 25})$$

On multiplie l'équation (III.25) par la surface  $S$  et on remplace  $\dot{x}_A$  par  $C_A/C$ , on obtient :

$$\dot{N}_{A,z} = \frac{D_{AB} S}{(z_2 - z_1)} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (\text{III. 26})$$

tel que :  $\dot{N}_{A,z} = \phi_{A,z}^* \times S$  est le débit molaire de  $A$ .

A partir de l'équation (III.26), on peut définir la résistance au transfert par diffusion de  $A$  dans une paroi plane par :

$$R_{plan} = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{\dot{N}_{A,z}} = \frac{z_2 - z_1}{D_{AB} S} \quad (\text{III. 27})$$

L'expression de la résistance  $R_{plan}$  est similaire à celle de la résistance au transfert de chaleur par conduction dans un mur plan d'épaisseur  $(z_2 - z_1)$  et de surface  $S$ . Ce résultat met en évidence l'analogie qui existe entre le transfert de chaleur et le transfert de matière.

L'analogie s'applique également aux systèmes cylindriques et sphériques pour lesquels l'équation de continuité de  $A$  est exprimée par les équations (II.49) et (II.50), respectivement :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \phi_{A,r}^*) + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_{A,\theta}^*}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi_{A,z}^*}{\partial z} \right] = r_A^* \quad (\text{II. 49})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \phi_{A,r}^*) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\phi_{A,\theta}^* \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \phi_{A,\varphi}^*}{\partial \varphi} \right] = r_A^* \quad (\text{II. 50})$$

Pour une diffusion de  $A$  à travers une paroi cylindrique en régime stationnaire, unidirectionnelle et sans réaction chimique, l'équation (II.49) devient :

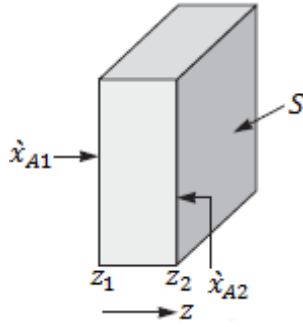
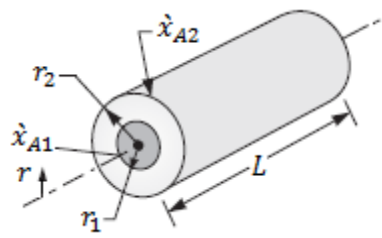
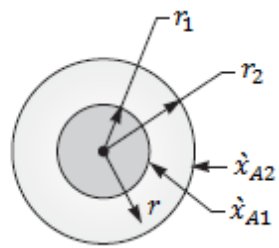
$$\frac{d}{dr} \left( r C D_{AB} \frac{d\dot{x}_A}{dr} \right) = 0 \quad (\text{III. 28})$$

Dans le cas d'une diffusion à travers une paroi sphérique, l'équation (II.50) devient :

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 C D_{AB} \frac{d\dot{x}_A}{dr} \right) = 0 \quad (\text{III. 29})$$

Les équations (III.23), (III.28) et (III.29) indiquent que le flux molaire de  $A$  ( $\phi_{A,z}^*$  ou  $\phi_{A,r}^*$ ) est constant dans la direction du transfert ( $z$  ou  $r$ ). Les solutions générales des équations (III.28) et (III.29) peuvent être obtenues d'une manière très simple en considérant que  $C$  et  $D_{AB}$  sont constants. Les solutions correspondantes et les résistances à la diffusion sont données dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1** Diffusion unidimensionnelle et stationnaire à travers différentes géométries : plan, cylindre et sphère<sup>a</sup>

Géométrie	Profil de la concentration de A $\dot{x}_A(z)$ ou $\dot{x}_A(r)$	Résistance
	$\dot{x}_A(z) = (\dot{x}_{A2} - \dot{x}_{A1}) \frac{z}{(z_2 - z_1)} + \dot{x}_{A1}$	$R_{plan} = \frac{z_2 - z_1}{D_{AB} S} \quad b$
	$\dot{x}_A(r) = \frac{\dot{x}_{A1} - \dot{x}_{A2}}{\ln(r_1/r_2)} \ln\left(\frac{r}{r_2}\right) + \dot{x}_{A2}$	$R_{cyl} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2 \pi L D_{AB}} \quad c$
	$\dot{x}_A(r) = \frac{\dot{x}_{A1} - \dot{x}_{A2}}{1/r_1 - 1/r_2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2}\right) + \dot{x}_{A2}$	$R_{sph} = \frac{1}{4 \pi D_{AB}} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \quad d$

<sup>a</sup>  $C$  et  $D_{AB}$  sont considérés constants.

<sup>c</sup>  $\dot{N}_{A,r} = \frac{(C_{A1} - C_{A2})}{R_{cyl}}$

<sup>b</sup>  $\dot{N}_{A,z} = \frac{(C_{A1} - C_{A2})}{R_{plan}}$

<sup>d</sup>  $\dot{N}_{A,r} = \frac{(C_{A1} - C_{A2})}{R_{sph}}$

### III.7 Diffusion en phase liquide

L'équation (III.2) est valable pour les phases liquide et vapeur :

$$\phi_{A,z}^* = \dot{y}_A (\phi_{A,z}^* + \phi_{B,z}^*) - C D_{AB} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \quad (III. 2)$$

Cependant, contrairement aux gaz parfaits, la concentration molaire totale du liquide varie d'un point à un autre de la zone de diffusion. Dans ce cas, l'utilisation d'une concentration

moléculaire totale moyenne ( $C_m$ ) lors de l'intégration de l'équation (III.2) est justifiée. En mettant  $C_m = \left(\frac{\rho}{M}\right)_m$ , l'équation (III.2) devient :

$$\phi_{A,z}^* = \dot{x}_A (\phi_{A,z}^* + \phi_{B,z}^*) - \left(\frac{\rho}{M}\right)_m D_{AB} \frac{d\dot{x}_A}{dz} \quad (\text{III. 30})$$

Où  $\rho$  et  $M$  sont respectivement la masse volumique et la masse molaire de la solution.

Comme pour la diffusion en phase gazeuse, l'équation (III.30) peut être intégrée entre les niveaux  $z_1$  et  $z_2$ . Les résultats sont les suivants :

a) Pour la diffusion de  $A$  à travers  $B$  stagnant :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{(\rho/M)_m D_{AB}}{(z_2 - z_1)} \frac{(\dot{x}_{A1} - \dot{x}_{A2})}{\dot{x}_{B,lm}} \quad (\text{III. 31})$$

$$\text{où} \quad \dot{x}_{B,lm} = \frac{\dot{x}_{B2} - \dot{x}_{B1}}{\ln(\dot{x}_{B2}/\dot{x}_{B1})} \quad (\text{III. 32})$$

b) Pour une contre-diffusion équimolaire de  $A$  et de  $B$  :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{(\rho/M)_m D_{AB}}{(z_2 - z_1)} (\dot{x}_{A1} - \dot{x}_{A2}) \quad (\text{III. 33})$$

**Remarque :**

Il est important de rappeler que souvent la diffusion en phase liquide a lieu sous de très faibles concentrations de  $A$  ( $A$  dilué). Il est raisonnable dans ce cas de supposer que  $\dot{x}_{B,lm} \cong 1$ , de sorte que  $\phi_{A,z}^* = J_{A,z}^*$  (voir section III.6).

### **III.8 Transfert diffusif avec réaction chimique homogène et hétérogène**

De nombreux processus de diffusion impliquent simultanément la diffusion d'une espèce moléculaire et la disparition ou l'apparition de cette espèce par réaction chimique. On distingue deux types de réactions : la *réaction homogène* qui se produit uniformément dans la phase considérée et la *réaction hétérogène* qui a lieu dans une région restreinte à l'intérieur ou à la limite de la phase.

Le taux de production ou de consommation de l'espèce  $A$  par une réaction chimique homogène ( $r_A^*$ ) apparaît dans l'équation de continuité de  $A$  :

$$\text{div } \vec{\phi}_A^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = r_A^* \quad (\text{II. 26})$$

La réaction peut être de premier ordre telle que la réaction de conversion du réactif  $A$  en produit  $P$ , dans ce cas :

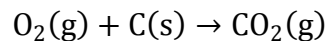
$$r_A^* = -k_1 C_A \quad (\text{III. 34})$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse du premier ordre en  $s^{-1}$ . Pour une réaction du second ordre où les réactifs  $A$  et  $B$  réagissent pour former le produit  $P$  :

$$r_A^* = -k_2 C_A C_B \quad (\text{III. 35})$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse du second ordre en  $cm^3/mol.s$ .

Le taux de production ou de consommation de l'espèce  $A$  par une réaction hétérogène sur une surface ou à une interface n'apparaît pas dans l'équation différentielle (II.26), car cette réaction a lieu en dehors du volume de control considéré (voir section II.2.2). La réaction hétérogène fournit des informations sur les conditions aux limites (voir section II.5.2). Par exemple, si la réaction en surface est :



le flux molaire de  $CO_2(g)$  sortant sera égale au flux molaire de  $O_2(g)$  entrant.

Dans cette section, nous allons considérer deux cas simples de diffusion unidimensionnelle et stationnaire impliquant les deux types de réactions chimiques.

### **III.8.1 Diffusion avec une réaction chimique homogène du premier ordre**

Dans l'opération unitaire d'absorption, un ou plusieurs constituants du mélange gazeux à séparer sont dissous préférentiellement dans un liquide de contact appelé solvant. Selon la nature chimique des molécules, l'opération peut impliquer ou non des réactions chimiques. Lorsqu'il y a production ou disparition d'un composant  $A$  diffusant, l'équation (II.26) peut être utilisée pour analyser le transfert de matière de  $A$  au sein de la phase liquide. L'analyse ci-dessous concerne une opération d'absorption accompagnée d'une réaction chimique homogène (Figure III.6).

Considérons une couche du milieu absorbant comme illustré sur la Figure III.6. La composition de  $A$  à la surface du liquide est  $C_{A0}$ . L'épaisseur du film ( $\delta$ ) est définie de telle sorte qu'au-delà de ce film, la concentration de  $A$  soit toujours nulle ; c'est-à-dire  $C_{A\delta} = 0$ . Le flux molaire de  $A$  est décrit par la relation suivante :

$$\vec{\phi}_A^* = C_A \vec{U}^* - C D_{AB} \vec{\nabla} \chi_A \quad (\text{II. 34})$$

D'après l'équation (II.34), si la concentration de A dans le film liquide est très faible ou s'il y a très peu de mouvement de fluide dans le film, le flux molaire de A le long l'axe z s'écrit comme suit :

$$\phi_{A,z}^* = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (\text{III. 36})$$

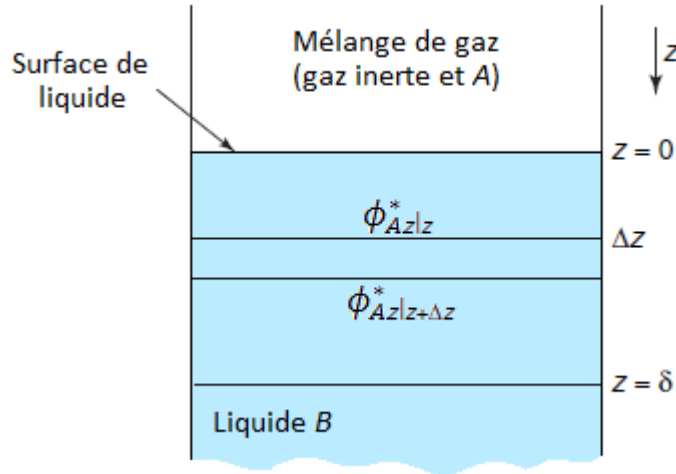


Figure III.6 Absorption avec réaction chimique homogène

Pour un transfert de matière unidirectionnel en régime stationnaire, l'équation différentielle (II.26) se réduit à :

$$\frac{d\phi_{A,z}^*}{dz} = r_A^* \quad (\text{III. 37})$$

La substitution des équations (III.34) et (III.36) dans l'équation (III.37) donne une équation différentielle du second ordre qui décrit un transfert de matière accompagné d'une réaction chimique du premier ordre :

$$-\frac{d}{dz} \left( D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \right) + k_1 C_A = 0 \quad (\text{III. 38})$$

Lorsque le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  est constant, l'équation (III.38) s'écrit :

$$-D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + k_1 C_A = 0 \quad (\text{III. 39})$$

La solution générale de l'équation ci-dessous est :

$$C_A(z) = C_1 \cosh \left( \sqrt{k_1/D_{AB}} z \right) + C_2 \sinh \left( \sqrt{k_1/D_{AB}} z \right) \quad (\text{III. 40})$$

Pour déterminer les constantes d'intégration  $C_1$  et  $C_2$ , on utilise les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \text{à } z = 0 & \quad C_A = C_{A0} \\ \text{à } z = \delta & \quad C_A = C_{A\delta} = 0 \end{aligned}$$

On trouve :

$$\begin{aligned} C_1 &= C_{A0} \\ C_2 &= -C_{A0} / \tanh(\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta) \end{aligned}$$

L'équation (III.40) devient :

$$C_A(z) = C_{A0} \cosh(\sqrt{k_1/D_{AB}} z) - \frac{C_{A0} \sinh(\sqrt{k_1/D_{AB}} z)}{\tanh(\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta)} \quad (\text{III. 41})$$

L'équation (III.41) donne la variation de la concentration de A en fonction de z (c'est-à-dire le profil de concentration de A dans le film liquide).

Le flux molaire de A à la surface du liquide peut être déterminé en dérivant l'équation (III.41) et en calculant la dérivée à  $z = 0$ . La dérivée de  $C_A$  par rapport à  $z$  est :

$$\frac{dC_A}{dz} = C_{A0} \sqrt{k_1/D_{AB}} \sinh(\sqrt{k_1/D_{AB}} z) - \frac{C_{A0} \sqrt{k_1/D_{AB}} \cosh(\sqrt{k_1/D_{AB}} z)}{\tanh(\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta)} \quad (\text{III. 42})$$

à  $z = 0$  :

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = - \frac{C_{A0} \sqrt{k_1/D_{AB}}}{\tanh(\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta)} \quad (\text{III. 43})$$

En substituant l'équation (III.43) dans l'équation (III.36) et en multipliant par  $\delta/\delta$ , on obtient :

$$\phi_{A,z}^* \Big|_{z=0} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \left[ \frac{\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta}{\tanh(\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta)} \right] \quad (\text{III. 44})$$

Pour une absorption sans réaction chimique, le flux molaire de A est obtenu en intégrant l'équation (III.36) entre les deux conditions aux limites, ce qui donne :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \quad (\text{III. 45})$$

L'équation ci-dessous indique que le flux molaire est constant tout au long du film liquide.

En comparant les équations (III.44) et (III.45), il apparaît que le terme :

$$\left[ \frac{\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta}{\tanh(\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta)} \right]$$

montre l'influence de la réaction chimique. Ce terme est un nombre sans dimension, souvent appelée nombre de Hatta.

### III.8.2 Diffusion avec une réaction chimique hétérogène du premier ordre

De nombreux procédés industriels impliquent la diffusion d'un ou de plusieurs réactifs vers une surface où se produit une réaction chimique. On considère le système représenté sur la Figure III.7 dans lequel une surface catalytique est placée dans un flux gazeux pour favoriser une réaction chimique hétérogène impliquant le composant  $A$  comme réactif. On admet que l'état stationnaire est atteint et que la réaction chimique en surface est de premier ordre. Dans ce cas, le flux molaire de  $A$  à la surface pourra être déterminé à partir de l'équation (II.51) du Chapitre II :

$$\phi_{A,z}^* \Big|_{z=0} = -k_s C_{As} \quad (\text{II. 51})$$

où  $k_s$  est la constante de vitesse de la réaction exprimée en  $s^{-1}$  et  $C_{As}$  est la concentration de  $A$  en surface (à  $z = 0$ ).

Avant d'arriver sur la surface catalytique, le composant  $A$  diffuse à travers un film mince d'épaisseur  $L$  dans lequel l'effet du mouvement de la phase sur le flux molaire de  $A$  est négligeable ( $\vec{U}^* = \vec{0}$ ). La diffusion de  $A$  est unidirectionnelle suivant l'axe  $z$ . On admet qu'il n'y a aucune réaction chimique qui se produit dans le film. Dans ce cas, l'équation (III.23) peut être écrite comme suit :

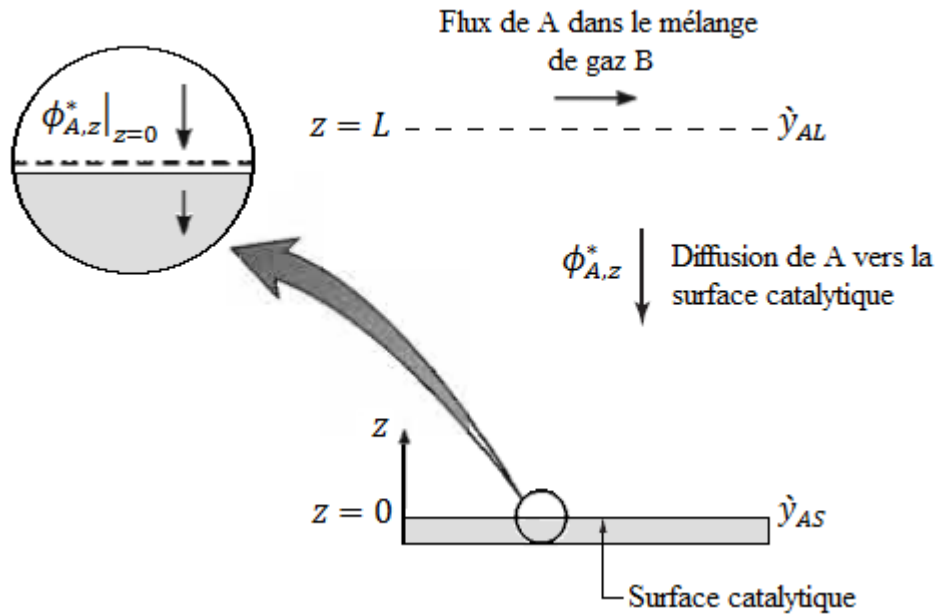
$$\frac{d}{dz} \left( C D_{AB} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \right) = 0 \quad (\text{III. 46})$$

Où  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion de  $A$  dans  $B$  et  $B$  peut être un pseudo-constituant composé par le reste des constituants du mélange. En supposant que  $C$  et  $D_{AB}$  sont constants, l'équation précédente peut être résolue en utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \text{à } z = L & \quad \dot{y}_A(L) = \dot{y}_{AL} \\ \text{à } z = 0 & \quad \phi_{A,z}^* \Big|_{z=0} = -k_s C_{As} = -C D_{AB} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \Big|_{z=0} \end{aligned} \quad (\text{III. 47})$$

La fraction molaire de  $A$  au niveau  $z = L$  ( $\dot{y}_{AL}$ ) est généralement connue, elle correspond aux conditions du flux de gaz ambiant. L'équation (III.47) découle de l'équation (II.51) et de l'équation (III.22). En divisant l'équation (III.47) par la concentration totale  $C$ , on obtient :

$$-k_s \dot{y}_{AS} = -D_{AB} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \Big|_{z=0} \quad (\text{III. 48})$$



**Figure III.7** Diffusion unidirectionnelle avec réaction chimique hétérogène

La résolution de l'équation (III.46), en tenant compte des conditions ci-dessus, donne une distribution linéaire de la concentration de \$A\$ dans le film :

$$\frac{\dot{y}_A(z)}{\dot{y}_{AL}} = \frac{1 + (z k_s / D_{AB})}{1 + (L k_s / D_{AB})} \quad (\text{III. 49})$$

Au niveau de la surface catalytique (\$z = 0\$), l'équation (III.49) se réduit à :

$$\frac{\dot{y}_{AS}}{\dot{y}_{AL}} = \frac{1}{1 + (L k_s / D_{AB})} \quad (\text{III. 50})$$

Par conséquent le flux molaire à ce niveau :

$$\phi_{A,z}^*|_{z=0} = -k_s C_{AS} = -k_s C \dot{y}_{AS}$$

devient :

$$\phi_{A,z}^*|_{z=0} = -\frac{k_s C \dot{y}_{AL}}{1 + (L k_s / D_{AB})} \quad (\text{III. 51})$$

Deux cas limites des résultats précédents présentent un intérêt particulier. Pour la limite \$k\_s \rightarrow 0\$, \$(L k\_s / D\_{AB}) \ll 1\$ et les équations (III.50) et (III.51) se réduisent à :

$$\frac{\dot{y}_{AS}}{\dot{y}_{AL}} \approx 1 \quad \text{et} \quad \phi_{A,z}^*|_{z=0} \approx -k_s C \dot{y}_{AL}$$

Dans de tels cas, la vitesse de réaction est contrôlée par la constante de vitesse de réaction et la limitation due à la diffusion est négligeable. Le processus est dit limité par la réaction. À l'inverse, pour la limite  $k_s \rightarrow \infty$ ,  $(L k_s / D_{AB}) \gg 1$  et les équations (III.50) et (III.51) se réduisent à :

$$\dot{y}_{AS} \approx 0 \quad \text{et} \quad \phi_{A,z}^* \Big|_{z=0} = -\frac{C D_{AB} \dot{y}_{AL}}{L}$$

Dans ce cas, la réaction est contrôlée par la vitesse de diffusion vers la surface et le processus est dit limité par la diffusion.

### **III.9 Transfert simultané de chaleur et de matière**

Généralement, même dans un système isotherme, le processus de diffusion s'accompagne d'un transfert d'énergie car chaque espèce diffusante possède sa propre enthalpie individuelle. Le flux de chaleur à travers un plan donné est décrit par la relation suivante :

$$\frac{\vec{q}_D}{S} = \sum_{i=1}^n \vec{\phi}_i^* \bar{H}_i \quad (\text{III. 52})$$

Où  $(\vec{q}_D/S)$  est le flux de chaleur dû à la diffusion de la matière au-delà du plan considéré et  $\bar{H}_i$  est l'enthalpie molaire partielle du constituant  $i$  dans le mélange. Lorsqu'il existe une différence de température, l'énergie est également transportée par l'un des trois mécanismes de transfert de chaleur (conduction, convection ou rayonnement). Par exemple, l'équation de transfert de l'énergie par conduction et diffusion moléculaire est la suivante :

$$\frac{\vec{q}}{S} = -\lambda \vec{\nabla}T + \sum_{i=1}^n \vec{\phi}_i^* \bar{H}_i \quad (\text{III. 53})$$

Où  $\lambda$  est la conductivité thermique en W/mK et  $\vec{\nabla}T$  est le gradient de température. Si le transfert de chaleur se fait par convection, le premier terme du côté droit de l'équation (III.53) doit être remplacé par le produit du coefficient de transfert de chaleur par convection ( $h$ ) en W/m<sup>2</sup>K et une force motrice de transfert ( $\Delta T$ ).

La condensation d'une vapeur sur une surface froide est un processus qui se produit souvent dans la vie quotidienne et dans de nombreux procédés d'ingénierie. On peut citer comme exemples la formation de gouttelettes d'eau sur les conduites d'eau froide et la condensation de vapeur humide sur les vitres froides. La figure III.8 représente un processus

impliquant un film de liquide condensé s'écoulant sur une surface froide et un film de gaz à travers lequel le condensat est transféré par diffusion moléculaire. Ce processus implique un transfert simultané de chaleur et de matière. Les conditions suivantes seront spécifiées pour cette situation physique stationnaire particulière :

- Le composant pur  $A$  se condense à partir d'un mélange gazeux binaire.
- La composition ( $\hat{y}_{A1}$ ) et la température ( $T_1$ ) sont connues au niveau  $z_1$ .
- La température de la surface de condensation ( $T_3$ ) est également connue.

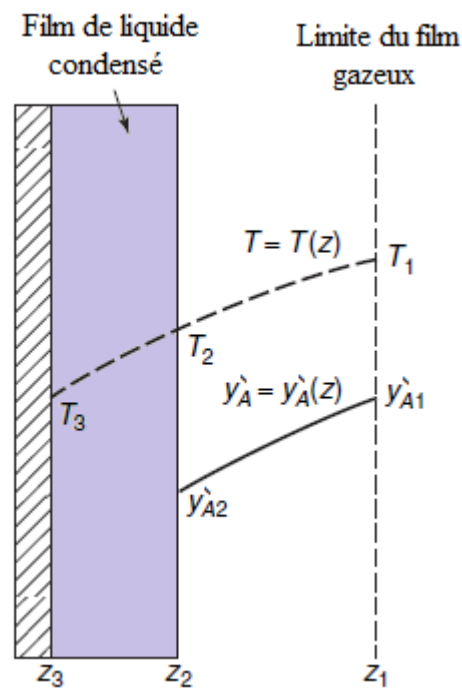


Figure III.8 Condensation de vapeur sur une surface froide

A l'aide de l'équation de continuité de  $A$  (II.26), nous pouvons constater que l'équation différentielle décrivant le transfert de matière dans le film gazeux est :

$$\frac{d\phi_{A,z}^*}{dz} = 0 \quad (\text{III. 3})$$

L'équation (III.3) indique que le flux molaire de  $A$  suivant l'axe  $z$  est constant le long de la zone de diffusion. Si le composant  $A$  diffuse à travers un gaz stagnant, le flux molaire de  $A$  sera défini par l'équation suivante :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{-C D_{AB}}{1 - \hat{y}_A} \frac{d\hat{y}_A}{dz} \quad (\text{III. 5})$$

Étant donné qu'il existe une variation de température au sein du film gazeux et que le coefficient de diffusion ( $D_{AB}$ ) et la concentration totale ( $C$ ) varient avec la température, cette

variation avec  $z$  doit souvent être prise en compte. Par conséquent, l'intégration de l'équation (III.5) est plus compliquée et nécessite des informations supplémentaires.

Lorsque le profil de température est connu ou peut être approximé, le changement du coefficient de diffusion peut être pris en considération. Par exemple, si le profil de température est :

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{z}{z_1}\right)^n \quad (\text{III. 54})$$

La relation entre le coefficient de diffusion et  $z$  peut être déterminée en utilisant l'équation (I.86) comme suit :

$$D_{AB} = D_{AB|T_1} \left(\frac{T}{T_1}\right)^{3/2} = D_{AB|T_1} \left(\frac{z}{z_1}\right)^{3n/2} \quad (\text{III. 55})$$

La concentration totale en tout point de la zone de diffusion peut être estimée par :

$$C = \frac{P}{R T} = \frac{P}{R T_1 (z/z_1)^n} \quad (\text{III. 56})$$

Dans ce cas, l'équation (III.5) devient :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{-P D_{AB|T_1}}{R T_1 (1 - \dot{y}_A)} \left(\frac{z}{z_1}\right)^{n/2} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \quad (\text{III. 57})$$

Dans un faible intervalle de température, le coefficient de diffusion moyen et la concentration molaire totale peuvent être utilisés. Dans ce cas, l'équation (III.5) se simplifie ainsi :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{-(C D_{AB})_m}{(1 - \dot{y}_A)} \frac{d\dot{y}_A}{dz} \quad (\text{III. 58})$$

L'intégration de l'équation ci-dessus entre les conditions aux limites suivantes :

$$\text{à } z = z_1 \quad \dot{y}_A = \dot{y}_{A1}$$

$$\text{à } z = z_2 \quad \dot{y}_A = \dot{y}_{A2}$$

donne

$$\phi_{A,z}^* = \frac{(C D_{AB})_m}{(z_2 - z_1)} \frac{(\dot{y}_{A1} - \dot{y}_{A2})}{\dot{y}_{B,lm}} \quad (\text{III. 59})$$

La température  $T_2$  est nécessaire pour évaluer la moyenne  $(C D_{AB})_m$ , la différence de température entre la surface du liquide et la vapeur adjacente, ainsi que la pression de vapeur

du constituant  $A$  à la surface du liquide.  $T_2$  peut être déterminée à partir des lois de transfert de chaleur. Le flux total d'énergie à travers la surface du liquide traverse également le film liquide. Ceci peut être exprimé par :

$$\frac{q_z}{S} = h_{\text{liquide}} (T_2 - T_3) = h_c (T_1 - T_2) + \phi_{A,z}^* M_A (H_1 - H_2) \quad (\text{III.60})$$

Où  $h_{\text{liquide}}$  est le coefficient de transfert de chaleur par convection dans le film liquide,  $h_c$  est le coefficient de transfert de chaleur par convection naturelle dans le film gazeux,  $M_A$  est la masse moléculaire de  $A$ ,  $H_1$  et  $H_2$  sont respectivement les enthalpies de  $A$  par unité de masse dans le film gazeux à  $z = z_1$  et dans le film liquide à  $z = z_2$ . Le côté droit de l'équation (III.60) montre que le flux total d'énergie ( $q_z/S$ ) est influencé par deux facteurs : le transfert de chaleur par convection et l'énergie portée par le constituant  $A$ .

La résolution de l'équation (III.60) nécessite l'utilisation de la méthode essai-erreur. En donnant une valeur arbitraire à la température de surface du liquide ( $T_2$ ), on pourra calculer  $h_c$  et  $(CD_{AB})_m$ . La composition à l'équilibre ( $\dot{y}_{A2}$ ) pourra être déterminée à partir de relations thermodynamiques. Par exemple, si la loi de Raoult est vérifiée :

$$P_{A2} = \dot{x}_A P_A^0$$

la pression partielle de  $A$  au niveau  $z = z_2$  ( $P_{A2}$ ) sera égale à sa pression de vapeur ( $P_A^0$ ) sous la température supposée ( $T_2$ ) car pour un liquide pur  $\dot{x}_A = 1$ . La fraction molaire de  $A$  dans le gaz sera déterminée à l'aide de la loi de Dalton:

$$\dot{y}_{A2} = \frac{P_{A2}}{P}$$

$$\text{ou} \quad \dot{y}_{A2} = \frac{P_A^0}{P}$$

Où  $P$  est la pression totale du système. Connaissant  $(CD_{AB})_m$  et  $\dot{y}_{A2}$ , on pourra estimer le flux de matière  $\phi_{A,z}^*$  en utilisant l'équation (III.59). Le coefficient de transfert de chaleur du film liquide ( $h_{\text{liquide}}$ ) qui dépend du régime hydrodynamique est évalué à partir des propriétés du liquide (voir les cours de Transfert de Chaleur). Les valeurs de chaque terme de l'équation (III.60) sont maintenant connues. Lorsque les parties gauche et droite de l'équation sont égales, la valeur supposée de la température  $T_2$  est correcte. Si la température initialement supposée ne conduit pas à une égalité, des valeurs supplémentaires doivent être supposées jusqu'à ce que l'équation (III.60) soit satisfaite.

*Exemples industriels*

Il existe plusieurs opérations industrielles dans lesquelles le transfert de chaleur et de matière entre les phases gazeuse et liquide se produit simultanément. La distillation, la déshumidification de l'air et le refroidissement par eau en sont les exemples les plus courants. On peut également citer le refroidissement des véhicules de rentrée qui a été réalisé au début de l'exploration spatiale par sublimation de matériaux ablatifs où le transfert simultané de chaleur et de matière avait joué un grand rôle.

## Chapitre IV : Diffusion en régime transitoire

### IV.1 Types de problèmes

Le présent chapitre est dédié aux processus de transfert qui impliquent une variation de concentration dans le temps, entraînant une diffusion moléculaire en régime transitoire ou instationnaire. L'équation de continuité du composant  $A$  prend en considération cette variation de concentration via le terme d'accumulation :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_A - r_A + \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{II. 19})$$

L'équation (II.19) prend également en compte la variation de la concentration dans l'espace via le terme  $\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_A$ . Les équations différentielles dépendantes du temps sont simples à déduire à partir de l'équation générale de transfert de matière :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} C_A = D_{AB} \vec{\nabla}^2 C_A + r_A^* \quad (\text{II. 39})$$

Cependant, la résolution des équations aux dérivées partielles résultantes est généralement difficile et nécessite des techniques mathématiques relativement avancées.

Des exemples courants de transfert en régime transitoire vont être cités dans ce chapitre. Ils peuvent être répartis en deux catégories : les processus qui ne sont en régime transitoire que lors de leur démarrage initial et les processus durant lesquels la concentration varie continuellement. Les solutions les moins complexes de certains de ces processus vont être examinées.

### IV.2 Transfert diffusif transitoire et 2ème loi de Fick

Bien que les équations différentielles de la diffusion en régime transitoire soient faciles à établir, la plupart des solutions à ces équations se limitent à des situations impliquant des géométries et des conditions aux limites simples, ainsi qu'un coefficient de diffusion constant. De nombreuses solutions concernent le transfert de matière unidirectionnel, tel que défini par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (\text{IV. 1})$$

L'équation ci-dessus décrit un processus de transfert sans mouvement du milieu et sans réaction chimique. Cette situation se produit lorsque la diffusion a lieu dans des solides, dans des liquides au repos ou dans des systèmes à contre-diffusion équimolaire (voir section II.3.2).

L'équation (IV.1) peut être exprimée en termes de concentration ou de fraction massiques de A. En effet, la multiplication des deux cotés de l'équation (IV.1) par la constante  $M_A$  donne :

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial z^2} \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{tel que : } \bar{C}_A = M_A C_A$$

Si l'on peut considérer que la concentration massique totale ( $\bar{C}$  ou  $\rho$ ) reste constante durant toute la période du processus, alors la division des deux cotés de l'équation (IV.2) par  $\bar{C}$  donne la relation suivante :

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{tel que : } x_A = \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}}$$

Cependant, si au fil du temps la phase perd ou accumule une quantité significative de A, la concentration massique totale n'est pas constante et l'équation (IV.3) ne peut pas être utilisée pour décrire le transfert en régime transitoire. Dans ces circonstances, il est préférable de diviser l'équation (IV.2) par la constante  $\bar{C}_B$ , ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{\partial \bar{x}_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 \bar{x}_A}{\partial z^2} \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{tel que : } \bar{x}_A = \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_B} = \frac{x_A}{1 - x_A}$$

Les solutions analytiques de la deuxième loi de Fick sont généralement obtenues en utilisant la transformée de Laplace ou la séparation des variables. Les solutions analytiques de la deuxième loi de Fick pour la diffusion transitoire dans un milieu semi-infini et pour la diffusion transitoire dans un milieu de dimension finie sont décrites ci-dessous.

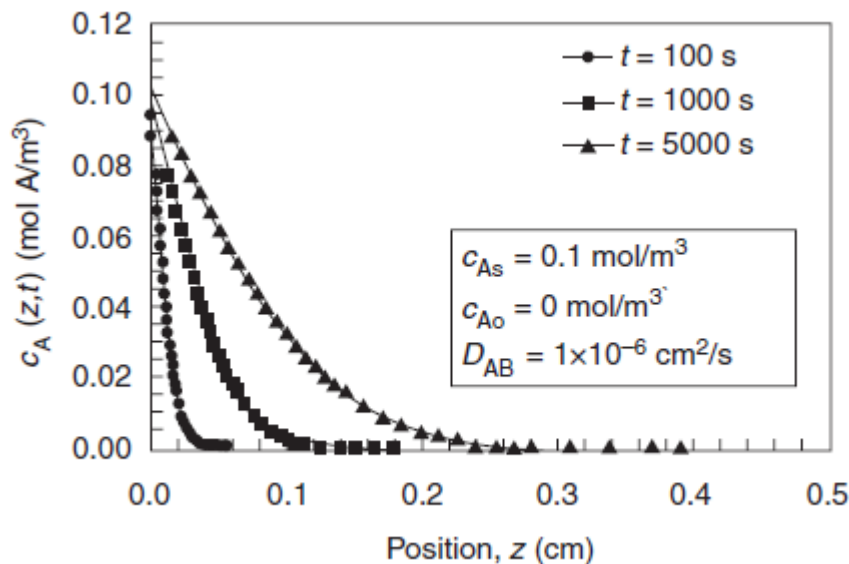
### IV.2.1 Diffusion transitoire dans un milieu semi-infini

La diffusion unidimensionnelle en régime transitoire d'un soluté dans un solide ou dans un liquide au repos est un cas important susceptible d'être résolu analytiquement lorsqu'il s'agit d'un milieu semi-infini où la concentration du soluté à la surface est spécifiée. C'est le cas par exemple de l'absorption de l'oxygène gazeux par une eau stagnante contenue dans un réservoir profond ou le dopage d'une plaque de silicium par du phosphore. Les profils de concentration présentés sur la Figure IV.1 concernent un milieu semi-infini présentant une concentration initiale uniforme ( $C_{A0}$ ) et une concentration en surface constante ( $C_{As}$ ). L'équation différentielle à résoudre est la suivante :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (\text{IV. 1})$$

La condition initiale est :

$$\text{à } t = 0 \rightarrow C_A(z, 0) = C_{A0} \quad \text{en tout point } z$$



**Figure IV.1** Diffusion transitoire dans un milieu semi-infini

(Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007, Chapter 27)

Deux conditions aux limites sont nécessaires. La première condition est à la surface :

$$\text{à } z = 0 \rightarrow C_A(0, t) = C_{As} \quad \text{pour } t > 0$$

La seconde condition aux limites doit être spécifiée dans la direction  $z$ . Elle est obtenue en supposant que, pendant le temps fini d'exposition, la distance parcourue par le soluté diffusant vers l'intérieur du milieu est très faible par rapport à la profondeur de ce dernier ; cette hypothèse fournit la condition suivante :

$$\text{à } z = \infty \rightarrow C_A(\infty, t) = C_{A0} \quad \text{à tout moment } t$$

La solution analytique de la deuxième loi de Fick sous les conditions initiales et limites indiquées ci-dessus peut être obtenue à l'aide de la méthode de la transformée de Laplace. La résolution de l'équation (IV.1) aux dérivées partielles est facilitée grâce à la transformation suivante :

$$\theta = C_A - C_{A0}$$

L'équation (IV.1) et ses conditions initiales et limites deviennent :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \quad (\text{IV.5})$$

avec :

$$\text{à } t = 0 \rightarrow \theta(z, 0) = 0$$

$$\text{à } z = 0 \rightarrow \theta(0, t) = C_{As} - C_{A0}$$

$$\text{à } z = \infty \rightarrow \theta(\infty, t) = 0$$

La transformée de Laplace de l'équation (IV.5) par rapport au temps donne :

$$s\bar{\theta} - 0 = D_{AB} \frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} \quad \Rightarrow$$
$$\frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} - \frac{s}{D_{AB}} \bar{\theta} = 0 \quad (\text{IV.6})$$

avec les conditions aux limites transformées ci-dessous :

$$\bar{\theta}(z = 0) = \frac{C_{As} - C_{A0}}{s}$$
$$\bar{\theta}(z = \infty) = 0$$

La solution analytique générale de l'équation différentielle (IV.6) est la suivante :

$$\bar{\theta} = A_1 e^{+\sqrt{s/D_{AB}} z} + B_1 e^{-\sqrt{s/D_{AB}} z}$$

Les constantes d'intégration  $A_1$  et  $B_1$  sont déterminées d'après les conditions aux limites :

$$z = \infty \rightarrow A_1 = 0$$

$$z = 0 \rightarrow B_1 = \frac{C_{As} - C_{A0}}{s}$$

Par conséquent, la solution analytique générale se réduit à :

$$\bar{\theta} = \frac{(C_{As} - C_{A0})}{s} e^{-\sqrt{s/D_{AB}}z} \quad (IV.7)$$

La transformée de Laplace inverse de l'équation (IV.7) donne le résultat suivant :

$$\theta = (C_{As} - C_{A0}) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right)$$

Le résultat ci-dessus peut être exprimé par rapport à la concentration initiale de A ( $C_{A0}$ ) comme suit :

$$\frac{(C_A - C_{A0})}{(C_{As} - C_{A0})} = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) \quad (IV.8)$$

ou par rapport à la concentration en surface de A ( $C_{As}$ ) comme suit :

$$\frac{(C_{As} - C_A)}{(C_{As} - C_{A0})} = \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) = \operatorname{erf}(\varphi) \quad (IV.9)$$

L'argument de la fonction d'erreur (erf), donné par la quantité sans dimension  $\varphi = \frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}$ , contient les variables indépendantes de position ( $z$ ) et de temps ( $t$ ).

La fonction d'erreur est généralement définie par :

$$\operatorname{erf}(\varphi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varphi e^{-\tau^2} d\tau \quad (IV.10)$$

où  $\tau$  est la variable fictive de  $\varphi$ . La fonction d'erreur possède les propriétés suivantes :

$$\operatorname{erf}(0) = 0 \quad \text{et} \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1.0$$

Les valeurs de  $\operatorname{erf}(\varphi)$  peuvent être déterminées approximativement à l'aide des équations suivantes :

$$\operatorname{erf}(\varphi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \varphi - \frac{\varphi^3}{3} \right) \quad \text{si } \varphi \leq 0.5$$

$$\operatorname{erf}(\varphi) = 1 - \frac{1}{\varphi\sqrt{\pi}} e^{-\varphi^2} \quad \text{si } \varphi > 1.0$$

Les valeurs de la fonction d'erreur  $\operatorname{erf}(\varphi)$  sont disponibles dans la littérature. Certaines de ces valeurs sont présentées sur le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1** Fonction d'erreur erf( $\varphi$ )\*

$\varphi$	erf( $\varphi$ )**	$\varphi$	erf( $\varphi$ )**
0,05	0,0563720	1,30	0,9340079
0,10	0,1124629	1,35	0,9437622
0,15	0,1679960	1,40	0,9522851
0,20	0,2227026	1,45	0,9596950
0,25	0,2763264	1,50	0,9661051
0,30	0,3286268	1,55	0,9716227
0,35	0,3793821	1,60	0,9763484
0,40	0,4283924	1,65	0,9803756
0,45	0,4754817	1,70	0,9837905
0,50	0,5204999	1,75	0,9866717
0,55	0,5633234	1,80	0,9890905
0,60	0,6038561	1,85	0,9911110
0,65	0,6420293	1,90	0,9927904
0,70	0,6778012	1,95	0,9941793
0,75	0,7111556	2,00	0,9953223
0,80	0,7421010	2,10	0,9970205
0,85	0,7706681	2,20	0,9981372
0,90	0,7969082	2,30	0,9988568
0,95	0,8208908	2,40	0,9993115
1,00	0,8427008	2,50	0,9995930
1,05	0,8624361	2,60	0,9997640
1,10	0,8802051	2,70	0,9998657
1,15	0,8961238	2,80	0,9999250
1,20	0,9103140	2,90	0,9999589
1,25	0,9229001	3,00	0,9999779

\*Source: Iraj Javandel, Christine Doughty, and Chin-Fu Tsang, *Groundwater Transport: Handbook of Mathematical Models*, American Geophysical Union, Washington, 1984.

\*\* Valeurs arrondies.

Le flux molaire unidimensionnel de  $A$  dans le milieu semi-infini à la surface ( $z = 0$ ) est donné par l'équation suivante :

$$\phi_A^*|_{z=0} = -D_{AB} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0}$$

La dérivée de  $C_A$  par rapport à  $z$  est déterminée en appliquant à l'équation (IV.9) la règle de dérivation en chaîne de la fonction d'erreur. On obtient :

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{(C_{As} - C_{A0})}{\sqrt{\pi t D_{AB}}}$$

La combinaison des deux équations précédentes donne :

$$\phi_A^*|_{z=0} = \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} (C_{As} - C_{A0}) \quad (\text{IV. 11})$$

La quantité totale de  $A$  transférées pendant un temps  $t$  peut être déterminée en intégrant le flux avec le temps :

$$S \int_0^t \phi_A^*|_{z=0} dt = S \int_0^t \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} (C_{As} - C_{A0}) dt = S \sqrt{\frac{4D_{AB}t}{\pi}} (C_{As} - C_{A0}) \quad (\text{IV. 12})$$

#### **IV.2.2 Diffusion transitoire dans un milieu de dimension finie**

Des solutions pour les processus de transfert de matière en régime transitoire ont été obtenues pour des formes géométriques simples en utilisant la technique de séparation des variables. Ces corps, de concentration initiale  $C_{A0}$ , sont soumis à une variation soudaine de leur milieu environnant qui amène leur concentration en surface à  $C_{As}$ . Considérons l'exemple de la diffusion moléculaire d'un soluté à travers une plaque solide d'épaisseur  $L$ . En raison de la faible vitesse de diffusion moléculaire dans les solides, la solution pour le profil de concentration doit satisfaire la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (\text{IV. 1})$$

La condition initiale et les conditions aux limites dans ce cas sont les suivantes :

$$\text{à } t = 0 \rightarrow C_A = C_{A0} \quad \text{pour } 0 \leq z \leq L$$

$$\text{à } z = 0 \rightarrow C_A = C_{As} \quad \text{pour } t > 0$$

$$\text{à } z = L \rightarrow C_A = C_{As} \quad \text{pour } t > 0$$

La résolution de l'équation (IV.1) est facilitée par la transformation suivante :

$$Y = \frac{C_A - C_{As}}{C_{A0} - C_{As}}$$

Où  $Y$  est le changement adimensionnel de concentration. L'équation (IV.1) aux dérivées partielles devient :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} \quad (\text{IV. 13})$$

La condition initiale et les conditions aux limites deviennent :

$$\text{à } t = 0 \rightarrow Y = Y_0 \quad \text{pour } 0 \leq z \leq L$$

$$\text{à } z = 0 \rightarrow Y = 0 \quad \text{pour } t > 0$$

$$\text{à } z = L \rightarrow Y = 0 \quad \text{pour } t > 0$$

Supposons que la solution de l'équation (IV.13) est un produit de la forme :

$$Y(z, t) = T(t) Z(z) \quad (\text{IV. 14})$$

Où  $T(t)$  est une fonction qui dépend uniquement du temps  $t$  et  $Z(z)$  est une fonction qui dépend uniquement de la coordonnée  $z$ . L'équation (IV.13) aux dérivées partielles devient :

$$Z \frac{\partial T}{\partial t} = D_{AB} T \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}$$

En divisant l'équation ci-dessus par le produit ( $D_{AB} \times T \times Z$ ), on obtient :

$$\frac{1}{D_{AB} T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \quad (\text{IV. 15})$$

Le côté gauche de l'équation (IV.15) ne dépend que du temps  $t$  tandis que le côté droit dépend uniquement de la position  $z$ . Si  $t$  varie, le côté droit reste constant, et si  $z$  varie, le côté gauche reste constant. Par conséquent, les deux côtés de l'équation doivent être indépendants de  $z$  et de  $t$  et sont égaux à une constante arbitraire notée  $-\lambda^2$ . Ce qui fournit deux équations différentielles ordinaires distinctes :

$$\frac{1}{D_{AB} T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\lambda^2$$

avec les solutions respectives suivantes :

$$T(t) = C_1 e^{-D_{AB} \lambda^2 t}$$

$$Z(z) = C_2 \cos(\lambda z) + C_3 \sin(\lambda z)$$

La substitution de ces deux solutions dans l'équation (IV.14) donne :

$$Y(z, t) = T(t) Z(z) = [C_4 \cos(\lambda z) + C_5 \sin(\lambda z)] e^{-D_{AB} \lambda^2 t} \quad (\text{IV. 16})$$

Les constantes  $C_4$ ,  $C_5$  et  $\lambda$  sont obtenues en appliquant les conditions aux limites et la condition initiale à la solution générale exprimée par l'équation (IV.16) :

$$\text{à } z = 0 \rightarrow Y = 0 \quad \Rightarrow \quad C_4 = 0$$

$$\text{à } z = L \rightarrow Y = 0 \quad \Rightarrow \quad \sin(\lambda L) = 0$$

Cette deuxième condition stipule que  $\sin(\lambda L) = 0$  car la constante  $C_5$  ne peut être nulle. Si  $C_5$  était nulle, l'équation entière serait nulle, ce qui donnerait une solution triviale. Dans ce contexte,  $\sin(\lambda L)$  ne sera nul que lorsque :

$$\lambda = \frac{n\pi}{L} \quad \text{pour } n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

La propriété d'orthogonalité doit être appliquée pour obtenir  $C_5$ , ce qui donne la solution complète ci-dessous :

$$Y = \frac{C_A - C_{As}}{C_{A0} - C_{As}} = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-(n\pi/2)^2 X_D} \int_0^L Y_0 \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) dz \quad (\text{IV. 17})$$

Où  $L$  est l'épaisseur de la plaque et  $X_D$  est une variable temporelle sans dimension défini par la relation suivante :

$$X_D = \frac{D_{AB} t}{x_1^2}$$

$x_1$  étant la longueur caractéristique  $L/2$ . Si la plaque présente une concentration initiale uniforme selon  $z$ , la solution finale est :

$$\frac{C_A - C_{As}}{C_{A0} - C_{As}} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-(n\pi/2)^2 X_D} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{IV. 18})$$

Le flux à n'importe quelle position  $z$  est :

$$\phi_{Az}^* = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

Pour le profil de concentration donné par l'équation (IV.18), le flux à n'importe quelle position  $z$  et à n'importe quel temps  $t$  est le suivant :

$$\phi_{Az}^* = \frac{4D_{AB}}{L} (C_{As} - C_{A0}) \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right) e^{-(n\pi/2)^2 X_D} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (IV.19)$$

D'après l'équation (IV.19), au centre de la plaque ( $z = L/2$ ) le flux  $\phi_A^* = 0$ , car le terme cosinus s'annule à des intervalles de  $\pi/2$ . Par conséquent, la condition limite suivante à  $z = L/2$  est également vérifiée :

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

On retrouve également cette même condition lorsque le flux à une limite donnée est égal à zéro en raison de la présence d'une barrière imperméable au transfert de l'espèce diffusante  $A$  (voir section II.5.2). Par conséquent, l'équation (IV.18) peut également être appliquée lorsqu'une plaque d'épaisseur  $x_1$  possède une barrière imperméable à la limite  $z = x_1$ .

La libération temporisée d'un médicament à partir d'une capsule sphérique est un exemple de la diffusion moléculaire en régime transitoire à partir d'un milieu de dimension finie.

### **IV.3 Diagrammes concentration-temps pour des formes géométriques simples**

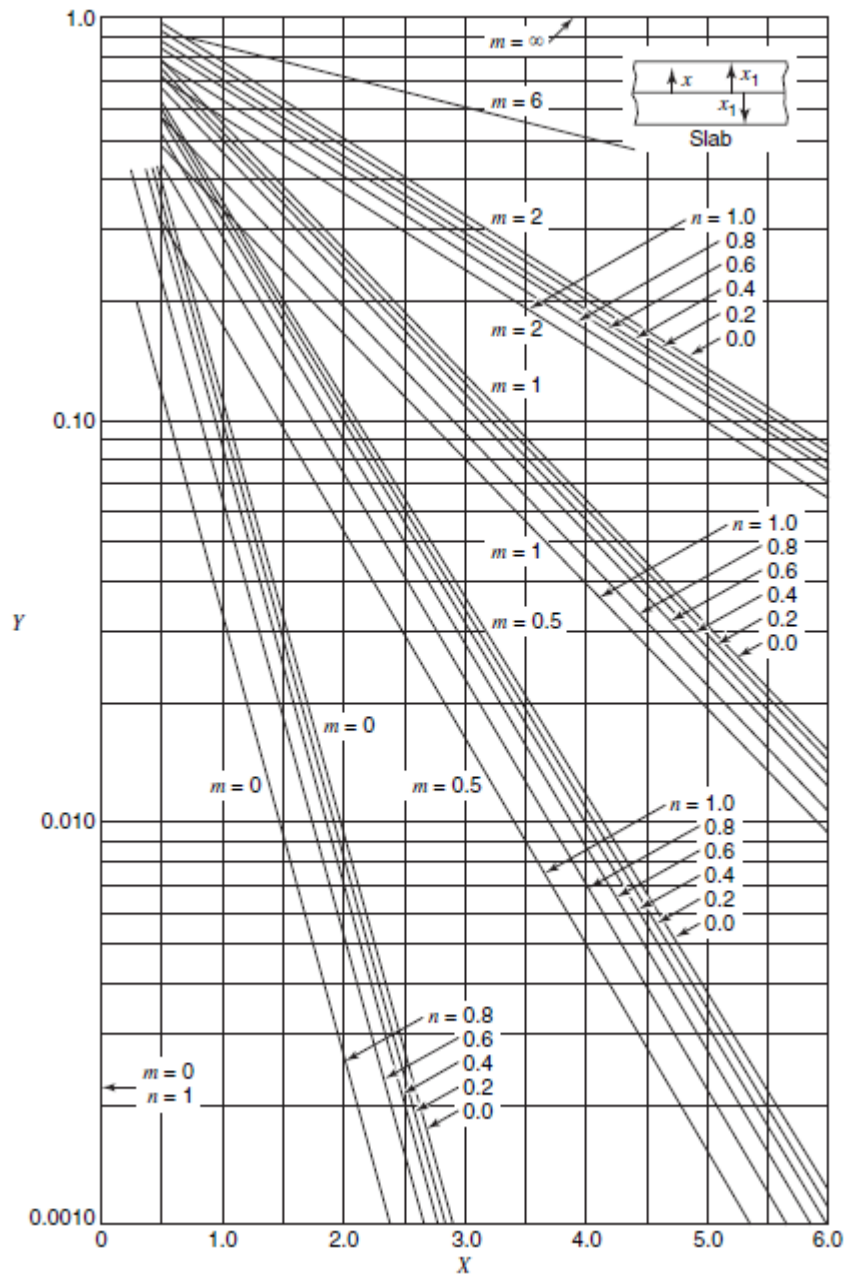
La solution analytique présentée dans la section précédente indique que le changement de concentration  $Y$  est une fonction de la variable temporelle  $X_D$ . Des solutions mathématiques pour le transfert de matière en régime transitoire avec certaines conditions aux limites sont disponibles dans la littérature sous forme de diagrammes pour plusieurs géométries simples (Figures IV.2, IV.3 et IV.4). Parmi ces diagrammes, on distingue les diagrammes de Gurney-Lurie valables aussi bien pour la conduction thermique que pour la diffusion moléculaire. Dans le cas de la diffusion moléculaire, les diagrammes sont conçus sur la base de quatre rapports adimensionnels :

$$Y = \frac{C_A - C_{As}}{C_{A0} - C_{As}} \quad (\text{changement de concentration})$$

$$X_D = \frac{D_{AB} t}{x_1^2} \quad (\text{temps relatif})$$

$$n = \frac{x}{x_1} \quad (\text{position relative})$$

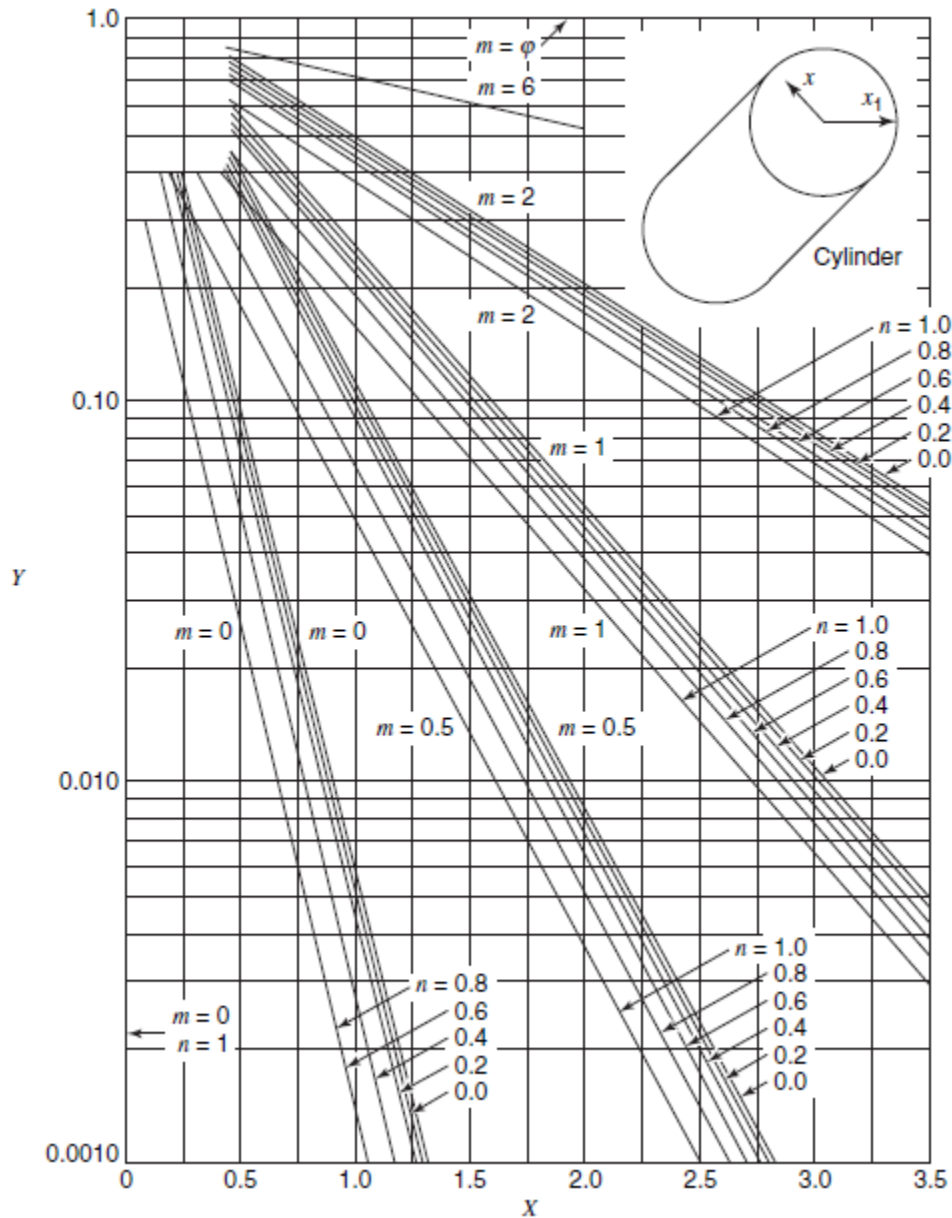
$$m = \frac{D_{AB}}{k_c x_1} \quad (\text{résistance relative})$$



**Figure IV.2** Transfert transitoire dans une grande plaque

(Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007)

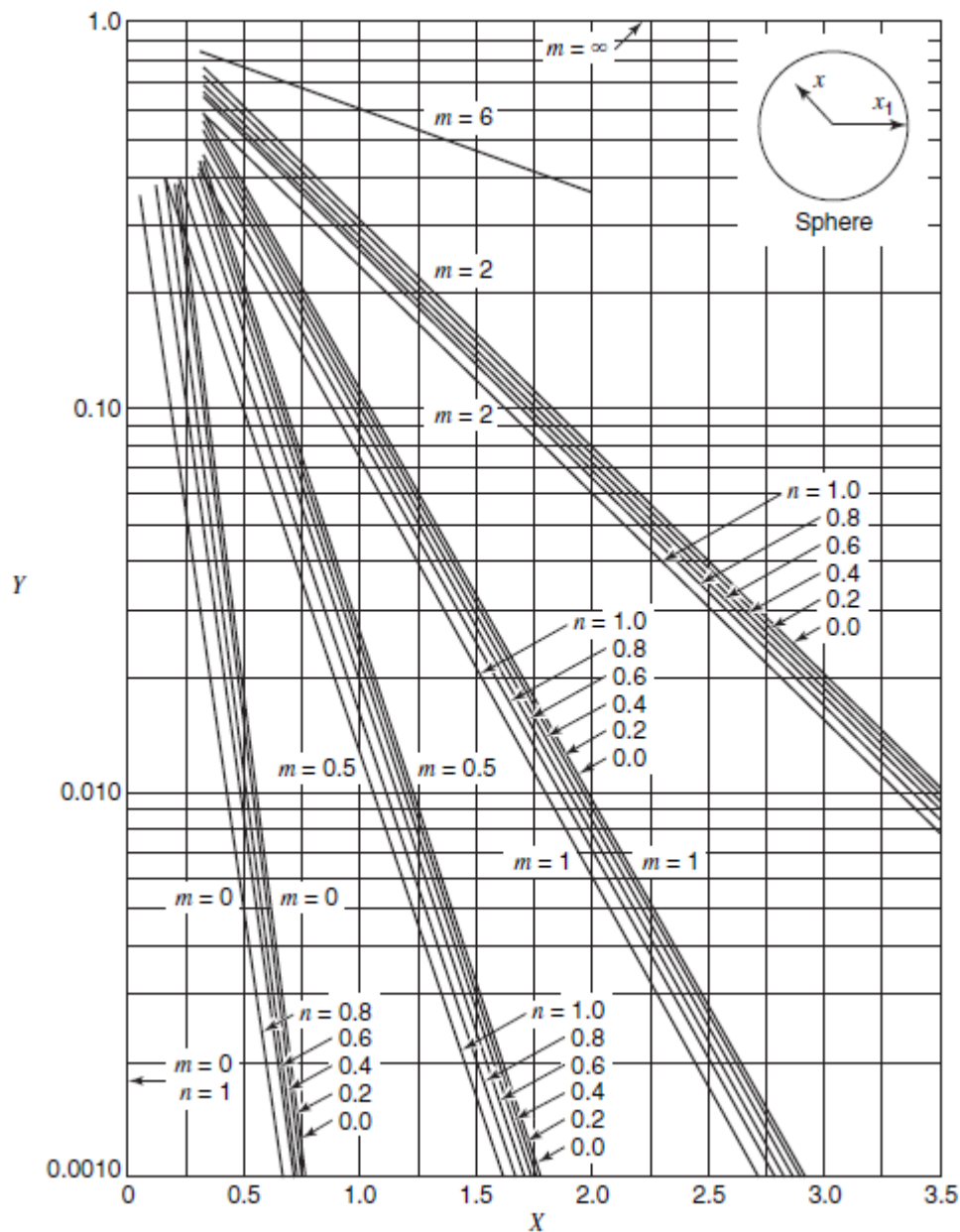
La longueur caractéristique ( $x_1$ ) est la distance depuis le point de symétrie. Pour les formes où le transfert a lieu depuis deux faces opposées,  $x_1$  est la distance entre le point de symétrie et les surfaces à partir desquelles le transfert se produit. Pour les formes où le transfert s'effectue depuis une seule face, la valeur de  $x_1$  dans les rapports sans dimension est calculée comme si l'épaisseur était le double de la valeur réelle ; autrement dit, pour une plaque d'épaisseur  $2a$ , le temps relatif ( $X_D$ ) est considéré comme étant égal à  $D_{AB}t/4a^2$ .



**Figure IV.3** Transfert transitoire dans un long cylindre

(Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007)

La résistance relative ( $m$ ) est le rapport entre la résistance au transfert de matière par convection et la résistance au transfert par diffusion moléculaire interne. Pour un processus présentant une très faible résistance au transfert convectif, le coefficient  $k_c$  sera très élevé par rapport au coefficient  $D_{AB}$  ; on pourra donc supposer que la résistance  $m$  est nulle dans les processus où la diffusion moléculaire contrôle le flux de matière. Dans ce cas d'absence de résistance à la convection, la concentration de l'espèce diffusante à la surface ( $C_{As}$ ) sera égale à sa concentration dans le fluide ( $C_{A\infty}$ ). Si  $m$  est largement supérieur à zéro, la concentration superficielle de  $A$  diffère de sa concentration dans le fluide.



**Figure IV.4** Transfert transitoire dans une sphère

(Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007)

Ces diagrammes peuvent être utilisés pour trouver les profils de concentration dans les cas impliquant un transfert de matière par diffusion moléculaire vers ou depuis des corps de formes spécifiques, si les conditions suivantes sont satisfaites :

- La deuxième loi de Fick est vérifiée ; c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mouvement de fluide ( $\vec{U} = \vec{0}$ ), pas de terme de production ( $r_A^* = 0$ ) et le coefficient de diffusion ( $D_{AB}$ ) est constant.

- Le corps a une concentration initiale uniforme ( $C_{A0}$ ).
- La limite est soumise à une nouvelle condition qui reste constante au cours du temps  $t$ .

Bien que les diagrammes aient été établis pour un transfert unidimensionnel, ils peuvent être combinés pour obtenir des solutions pour un transfert bidimensionnel ou tridimensionnel. En deux dimensions,  $Y_a$  évalué avec la largeur  $x_1 = a$  et  $Y_b$  évalué avec la profondeur  $x_1 = b$ , sont combinés pour donner :

$$Y = Y_a Y_b$$

Dans le cas d'un transfert à partir d'une barre rectangulaire aux extrémités scellées :

$$Y_{\text{barre}} = Y_a Y_b$$

Où  $Y_a$  est évalué avec la largeur  $x_1 = a$  et  $Y_b$  est évalué avec l'épaisseur  $x_1 = b$ . Pour le transfert à partir d'un parallélépipède rectangle :

$$Y_{\text{parallélépipède}} = Y_a Y_b Y_c$$

Où  $Y_a$  est évalué avec la largeur  $x_1 = a$ ,  $Y_b$  est évalué avec l'épaisseur  $x_1 = b$  et  $Y_c$  est évalué avec la profondeur  $x_1 = c$ . Dans le cas d'un transfert à partir d'un cylindre, incluant les deux extrémités :

$$Y_{\text{cylindre +extrémités}} = Y_{\text{cylindre}} Y_a$$

#### **IV.4 Diffusion transitoire avec une réaction chimique du premier ordre**

Dans le cas d'une réaction chimique du premier ordre, l'équation (II.39) peut être résolue analytiquement lorsque le transfert se produit sans mouvement de fluide ( $\vec{U} = \vec{0}$ ). Pour une diffusion unidimensionnelle l'équation (II.39) devient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - k_1 C_A \quad (\text{IV. 20})$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse du premier ordre en  $s^{-1}$ . Une solution sera obtenue par la méthode de la transformée de Laplace pour un liquide semi-infini initialement exempt de soluté ( $C_{A0} = 0$ ). En supposant que le liquide est en contact avec le soluté pur à l'état gazeux, la concentration  $C_{Ai}$  à l'interface liquide sera constante et égale à la valeur de saturation. Les conditions aux limites seront celles applicables à la théorie de la pénétration (voir Chapitre V), à savoir :

$$\text{à } t = 0 \text{ et } 0 < z < \infty \rightarrow C_A = C_{A0} = 0$$

$$\text{à } t > 0 \text{ et } z = 0 \rightarrow C_A = C_{Ai}$$

$$\text{à } t > 0 \text{ et } z = \infty \rightarrow C_A = C_{A0} = 0$$

Les transformées de Laplace des deux côtés de l'équation (IV.20) donnent :

$$s\bar{\theta} = D_{AB} \frac{d^2\bar{\theta}}{dz^2} - k_1\bar{\theta}$$

$$\text{ou } \frac{d^2\bar{\theta}}{dz^2} - \frac{s+k_1}{D_{AB}}\bar{\theta} = 0$$

Par conséquent :

$$\bar{\theta} = A_1 e^{+\sqrt{(s+k_1)/D_{AB}}z} + B_1 e^{-\sqrt{(s+k_1)/D_{AB}}z} \quad (\text{IV.21})$$

Lorsque  $z = \infty \rightarrow C_A = 0$  et donc  $\bar{\theta} = 0$ , d'où  $A_1 = 0$ . Lorsque  $z = 0 \rightarrow C_A = C_{Ai}$  et donc  $\bar{\theta} = C_{Ai}/s$ , d'où  $B_1 = C_{Ai}/s$ . Par conséquent l'équation (IV.21) devient :

$$\bar{\theta} = \frac{C_{Ai}}{s} e^{-\sqrt{(s+k_1)/D_{AB}}z} \quad (\text{IV.22})$$

Pour trouver le flux de matière à l'interface  $\phi_A^*|_{z=0}$ , il est nécessaire de dériver l'équation (IV.22) par rapport à  $z$  :

$$\frac{d\bar{\theta}}{dz} = -\frac{\sqrt{(s+k_1)} C_{Ai}}{D_{AB} s} e^{-\sqrt{(s+k_1)/D_{AB}}z} \quad (\text{IV.23})$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d\bar{\theta}}{dz}\right)_{z=0} = -\frac{C_{Ai}}{\sqrt{D_{AB}}} \frac{\sqrt{(s+k_1)}}{s} \quad (\text{IV.24})$$

L'inversion de l'équation (IV.24) donne :

$$\left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=0} = -\frac{C_{Ai}}{\sqrt{D_{AB}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-k_1 t} + \sqrt{k_1} \operatorname{erf}\sqrt{k_1 t} \right] \quad (\text{IV.25})$$

La valeur instantanée de  $\phi_A^*|_{z=0}$  est donnée par la relation ci-dessous :

$$\phi_A^*|_{z=0} = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=0} = C_{Ai} \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} \left[ \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} + k_1 \operatorname{erf}\sqrt{k_1 t} \right] \quad (\text{IV.26})$$

La valeur moyenne du flux  $\phi_A^*|_{z=0}$ , durant un temps d'exposition  $t_e$ , est donnée par l'équation suivante :

$$W_A = \frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} \phi_A^*|_{z=0} dt = \frac{1}{t_e} C_{Ai} \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} \int_0^{t_e} \left[ \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} + k_1 \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} \right] dt \quad (\text{IV.27})$$

Les termes de l'intégrale de l'équation (IV.27) ne peuvent pas être évalués directement. Cependant, l'intégrale peut être réarrangée pour donner trois termes [(1), (2) et (3)], chacun d'eux pouvant être intégré, en ajoutant et en soustrayant  $\left[ k_1 t \sqrt{(k_1/\pi t)} e^{-k_1 t} \right]$ , et en divisant le premier terme en deux parties. Cela donne :

$$W_A = \frac{1}{t_e} C_{Ai} \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} \int_0^{t_e} \left[ \left( k_1 \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + k_1 t \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \right) \right. \\ \left. + \left( -k_1 t \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \right) + \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \right) \right] dt \quad (\text{IV.28})$$

(1) (2) (3)

Considérant chacun des termes ci-dessus séparément :

(1) Notant que :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (k_1 \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t}) &= k_1 \frac{d}{dt} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{k_1 t}} e^{-k_1 t} d(k_1 t) \right] \\ &= k_1 \frac{d}{dt} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-k_1 t} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1}{t}} \right) dt \right] = k_1 \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \\ \int_0^{t_e} \left( k_1 \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + k_1 t \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \right) dt &= k_1 \int_0^{t_e} \left( \frac{d}{dt} (t \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t}) \right) dt = k_1 t_e \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e} \\ (2) \int_0^{t_e} \left( \sqrt{\frac{k_1 t}{\pi}} (-k_1 e^{-k_1 t}) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \right) dt &= \int_0^{t_e} \left( \frac{d}{dt} \left( \sqrt{\frac{k_1 t}{\pi}} e^{-k_1 t} \right) \right) dt \\ &= \sqrt{\frac{k_1 t_e}{\pi}} e^{-k_1 t_e} \end{aligned}$$

$$(3) \int_0^{t_e} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \right) dt = \int_0^{t_e} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1}{\pi t}} e^{-k_1 t} \right) \left( 2 \sqrt{\frac{t}{k_1}} d\sqrt{k_1 t} \right) = \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{t_e} e^{-k_1 t} d\sqrt{k_1 t}$$

$$= \frac{1}{2} \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e}$$

L'équation (IV.28) devient :

$$W_A = \frac{1}{t_e} C_{Ai} \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} \left( k_1 t_e \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e} + \sqrt{\frac{k_1 t_e}{\pi}} e^{-k_1 t_e} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e} \right)$$

$$\Rightarrow W_A = C_{Ai} \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} \left[ \left( k_1 + \frac{1}{2t_e} \right) \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e} + \sqrt{\frac{k_1}{\pi t_e}} e^{-k_1 t_e} \right] \quad (\text{IV.29})$$

Ainsi, dans le cas d'une réaction chimique du premier ordre, le coefficient de transfert par convection  $\bar{k}_c$  est donné par l'équation ci-dessous :

$$\bar{k}_c = \frac{W_A}{C_{Ai}} = \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} \left[ \left( k_1 + \frac{1}{2t_e} \right) \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e} + \sqrt{\frac{k_1}{\pi t_e}} e^{-k_1 t_e} \right] \quad (\text{IV.30})$$

On considère les deux cas particuliers suivants :

➤ **Lorsque la vitesse de réaction est très faible et  $k_1 \rightarrow 0$**

En utilisant la série de Taylor pour les petites valeurs de  $\sqrt{k_1 t_e}$ , et donc en négligeant les puissances supérieures de  $\sqrt{k_1 t_e}$  :

$$\operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e} = (\operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e})_{\sqrt{k_1 t_e} \rightarrow 0} + \left[ \sqrt{k_1 t_e} \left( \frac{d}{d\sqrt{k_1 t}} (\operatorname{erf} \sqrt{k_1 t}) \right) \right]_{\sqrt{k_1 t} \rightarrow 0}$$

Alors :

$$\lim_{k_1 \rightarrow 0} \left[ \left( k_1 + \frac{1}{2t_e} \right) \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t_e} \right]_{k_1 \rightarrow 0} = \frac{1}{2t_e} \left[ \sqrt{k_1 t_e} \frac{d}{d\sqrt{k_1 t}} \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{t_e} e^{-k_1 t} d\sqrt{k_1 t} \right) \right]_{k_1 \rightarrow 0}$$

$$= \frac{1}{2t_e} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-k_1 t} \sqrt{k_1 t_e} \right]_{k_1 \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{k_1}{\pi t_e}}$$

$$\lim_{k_1 \rightarrow 0} \left[ \sqrt{\frac{k_1}{\pi t_e}} e^{-k_1 t_e} \right] = \sqrt{\frac{k_1}{\pi t_e}}$$

En remplaçant dans l'équation (IV.30), on obtient :

$$\bar{k}_c \rightarrow \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} \left( 2 \sqrt{\frac{k_1}{\pi t_e}} \right) = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t_e}} \quad (\text{IV.31})$$

- Lorsque la vitesse de réaction est très élevée,  $\text{erf}\sqrt{k_1 t_e} \rightarrow 1$ ,  $k_1 \gg (1/t_e)$  et à partir de l'équation (IV.30) :

$$\bar{k}_c = \sqrt{\frac{D_{AB}}{k_1}} [(k_1 \times 1) + 0] = \sqrt{D_{AB} k_1} \quad (\text{IV.32})$$

Dans ce cas, le coefficient de transfert par convection  $\bar{k}_c$  est indépendant du temps d'exposition  $t_e$ .

## **Chapitre V : Transfert de matière à une interface (entre phases)**

### **V.1 Coefficient de transfert de matière par convection**

Lorsque le transfert de matière implique la dissolution d'un soluté dans un fluide en mouvement, le coefficient de transfert de matière convectif  $k_c$  est défini par l'équation ci-dessous :

$$\phi_A^* = k_c \Delta C_A \quad (\text{V. 1})$$

Dans cette équation,  $\phi_A^*$  est la densité de flux molaire du soluté  $A$ .  $\Delta C_A$  est la force motrice de transfert égale à la différence entre la concentration de  $A$  à la surface limite et sa concentration moyenne dans le fluide en mouvement. Le coefficient de transfert de matière par convection dépend des propriétés du fluide (viscosité, diffusivité, etc.), des caractéristiques dynamiques de l'écoulement et de la géométrie du système considéré.

Le transfert de matière par convection peut se produire dans un milieu gazeux ou liquide. La force motrice de transfert peut être exprimée par une différence de concentration, de pression partielle ou de fraction molaire. Différents types de coefficients de transfert de matière ont été définis, selon que le transfert se produit en phase gazeuse ou liquide et selon le type de force motrice choisie.

Le transfert de matière par convection peut exister dans une seule phase ou bien entre deux phases. Dans le cas d'un transfert au sein d'une même phase, le soluté est échangé entre une surface limite et un fluide en mouvement, et le flux est lié à un *coefficient individuel* de transfert de matière par convection. Cependant, de nombreuses opérations de séparation impliquent le transfert de matière entre deux phases en contact, où le flux peut être lié à un *coefficient global* de transfert de matière par convection. Ces phases peuvent être un flux gazeux en contact avec un flux liquide, ou deux flux liquides non miscibles.

Dans ce chapitre, nous examinerons le mécanisme de transfert de matière à l'état stationnaire entre deux phases et les relations entre les coefficients individuels de chaque phase et le coefficient global. Certaines méthodes corrélatives d'estimation des coefficients de transfert de matière convectif seront également examinées.

## V.2 Équilibres entre phases

Le transfert de matière dans une phase, par diffusion moléculaire ou par convection, dépend directement du gradient de concentration au sein de cette phase. Lorsque l'équilibre du système est atteint, le gradient de concentration et, par conséquent, le flux net de l'espèce diffusante deviennent nuls. Le transfert de matière entre deux phases nécessite également un écart par rapport à l'état d'équilibre qui pourrait exister entre les concentrations moyennes au sein de chaque phase, cet écart constitue la force motrice de transfert. Il est donc nécessaire de considérer l'équilibre entre les deux phases pour décrire ce phénomène. Des équations reliant les concentrations à l'équilibre dans les deux phases ont été élaborées et sont présentées dans de nombreux manuels de chimie physique et de thermodynamique. Dans le cas de phases gazeuse et liquide non idéales, les relations sont généralement complexes. Cependant, dans le cas de phases gazeuse et liquide idéales, des relations relativement simples, mais utiles, sont connues. Par exemple, lorsque la phase liquide est idéale, la loi de Raoult s'applique :

$$P_A = \hat{x}_A P_A^0 \quad (\text{V. 2})$$

Où  $P_A$  est la pression partielle à l'équilibre du composant  $A$  dans la phase vapeur au-dessus de la phase liquide,  $\hat{x}_A$  est la fraction molaire de  $A$  dans la phase liquide et  $P_A^0$  est la pression de vapeur saturante de  $A$  pur sous la température d'équilibre. Lorsque la phase gazeuse est idéale, la loi de Dalton s'applique :

$$P_A = \hat{y}_A P \quad (\text{V. 3})$$

Où  $\hat{y}_A$  est la fraction molaire de  $A$  dans la phase gazeuse et  $P$  est la pression totale du système. Lorsque les deux phases sont idéales, les deux équations peuvent être combinées pour obtenir une relation entre  $\hat{x}_A$  et  $\hat{y}_A$ , à pression et température constantes. La loi d'équilibre combinée de Raoult-Dalton stipule que :

$$\hat{x}_A P_A^0 = \hat{y}_A P \quad (\text{V. 4})$$

Une autre relation d'équilibre pour les phases gazeuse et liquide en solution diluée est la loi de Henry. Cette loi est donnée par l'équation suivante :

$$P_A = H \hat{x}_A \quad (\text{V. 5})$$

Où  $H$  est la constante de la loi de Henry et  $\hat{x}_A$  est la fraction molaire de  $A$  à l'équilibre dans la phase liquide diluée. Le Tableau V.1 fournit les valeurs de la constante de Henry pour certaines solutions aqueuses. Cette constante dépend fortement de la température. Pour un système donné (soluté-solvant),  $H$  augmente avec l'augmentation de la température.

**Tableau V.1** Constante de Henry pour différents gaz en solution aqueuse ( $H$  en bars)\*

T (K)	NH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
273	21	265	260	165	710	22.800	25.500	58.000
280	23	365	335	210	960	27.800	30.500	61.500
290	26	480	450	315	1300	35.200	37.600	66.500
300	30	615	570	440	1730	42.800	45.700	71.600
310		755	700	600	2175	50.000	52.500	76.000
320		860	835	800	2650	56.300	56.800	78.600

\*Source : James R. Welty, Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, Gregory L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, Wiley, Hoboken, 2007, Chapter 25.

**Remarques :**

- La tension de vapeur ou la pression de vapeur saturante est la pression développée par une phase vapeur en équilibre thermodynamique avec sa phase liquide à une température donnée dans un système fermé. Pour un grand nombre de corps purs, on peut trouver dans les ouvrages des données empiriques reliant la tension de vapeur à la température. Ces données sont présentées sous forme de tableaux ou sous forme de courbes. Dans le cas où les données ne sont pas disponibles, la tension de vapeur peut être calculée approximativement à l'aide d'équations empiriques comme celle d'Antoine.
- La tension de vapeur caractérise la tendance des particules à s'échapper du liquide par évaporation. Une substance ayant une tension de vapeur élevée à des températures normales est souvent qualifiée de volatile. La pression de vapeur saturante de toute substance augmente avec l'augmentation de la température.

Une équation similaire à la loi de Henry décrit la répartition d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles. Cette équation est la suivante :

$$C_{A1} = K C_{A2} \quad (\text{V. 6})$$

Où  $C_A$  est la concentration du soluté  $A$  dans la phase liquide spécifiée et  $K$  est le coefficient de distribution.

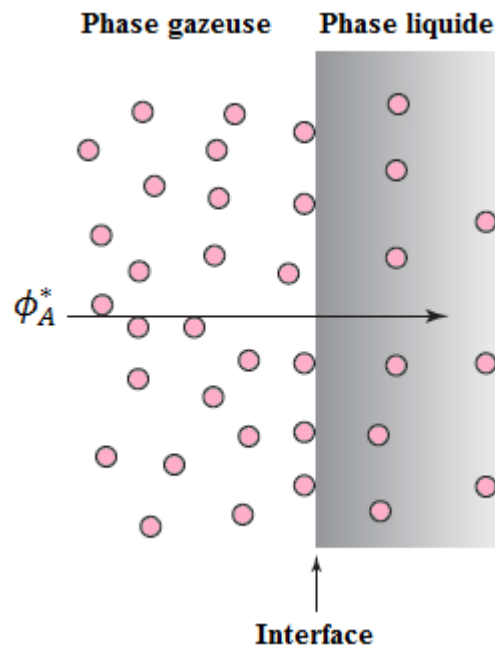
Il est important de noter que pour tous les systèmes impliquant un transfert de matière entre deux phases :

- Lorsque le système est à l'équilibre, il n'y a pas de transfert de matière net entre les phases.
- Lorsque le système n'est pas en équilibre, ses composants se déplacent de manière à approcher la composition des deux phases en équilibre. Si on lui laisse suffisamment de temps, le système finira par atteindre l'état d'équilibre.

### **V.3 Théorie du double film (coefficients individuels et global)**

De nombreuses opérations unitaires, telles que l'absorption et l'extraction liquide-liquide, impliquent un transfert de matière entre deux phases en contact. Par exemple, lors de l'absorption, comme illustré sur la Figure V.1, le soluté *A* est transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide. Le transfert dans ce cas comprend trois étapes :

1. Le transfert de *A* de la phase vapeur vers l'interface.
2. Le transfert de *A* à travers l'interface vers la phase liquide.
3. Le transfert de *A* dans la phase liquide.



**Figure V.1** Absorption du soluté *A*

La théorie du double film ou théorie des deux résistances, suggérée par Lewis et Whitman en 1924, est souvent utilisée pour expliquer ce processus. Cette théorie repose sur deux hypothèses principales :

1. La résistance au transfert est localisée dans deux films minces stagnants situés de part et d'autre de l'interface où le transfert s'effectue uniquement par diffusion moléculaire.

2. L'interface proprement dite ne présente aucune résistance au transfert de matière.

Le gradient de concentration nécessaire au transfert du composant  $A$  de la phase gazeuse vers la phase liquide est représenté graphiquement sur la Figure V.2. Selon la deuxième hypothèse, il n'existe aucune résistance au transfert de matière au niveau de l'interface, c'est pourquoi les concentrations à l'interface  $P_{Ai}$  et  $C_{Ai}$  sont liées par les relations d'équilibre thermodynamique indiquées dans la section V.2. En fonction des conditions d'équilibre (température et pression du système), la pression partielle interfaciale  $P_{Ai}$  peut être inférieure, égale ou supérieure à la valeur de la concentration  $C_{Ai}$ . A l'extérieur des films, les turbulences sont telles que les concentrations  $P_A$  et  $C_A$  peuvent être considérées comme uniformes.

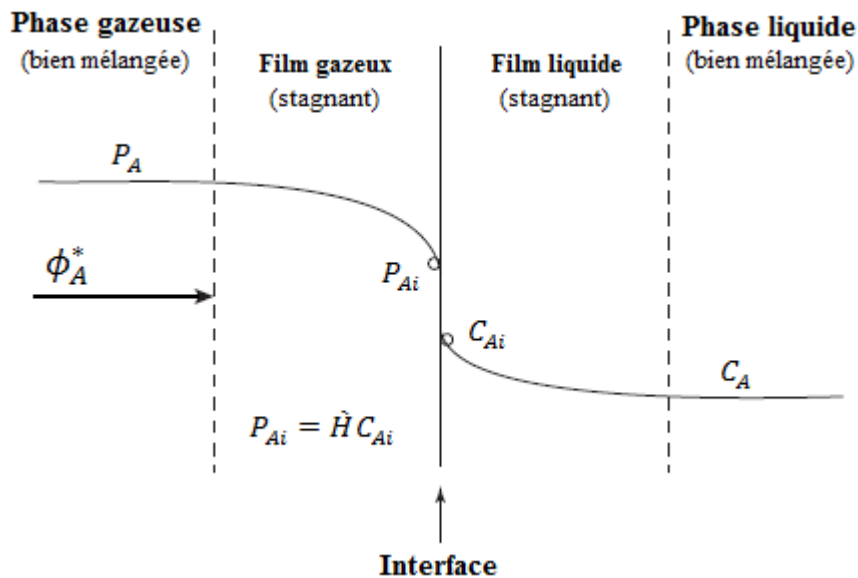


Figure V.2 Théorie du double film (cas de l'absorption)

Lorsque le transfert du soluté  $A$  s'effectue de la phase liquide vers la phase gazeuse, comme dans le cas de l'opération de désorption (ou stripping),  $C_A$  sera supérieur à  $C_{Ai}$  et  $P_{Ai}$  sera supérieur à  $P_A$ . Les gradients de concentration pour ce cas sont représentés graphiquement sur la Figure V.3.

### Coefficients individuels

En considérant le cas du transfert de  $A$  de la phase gazeuse vers la phase liquide (Figure V.2), nous pouvons écrire dans la direction  $z$  les relations suivantes :

$$\phi_{A,z}^* = k_G(P_A - P_{Ai}) \quad (\text{V. 7})$$

$$\phi_{A,z}^* = k_L(C_{Ai} - C_A) \quad (\text{V. 8})$$

Où  $k_G$  est le coefficient individuel de transfert de matière par convection dans la phase gazeuse en  $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$  et  $k_L$  est le coefficient individuel de transfert de matière par convection dans la phase liquide en  $\text{m/s}$ . La différence de pression partielle ( $P_A - P_{Ai}$ ) est la force motrice nécessaire au transfert de A de la phase gazeuse jusqu'à l'interface. La différence de concentration ( $C_{Ai} - C_A$ ) est la force motrice nécessaire pour poursuivre le transfert de A vers la phase liquide. Pour un transfert dans le sens inverse, les forces motrices seraient ( $P_{Ai} - P_A$ ) et ( $C_A - C_{Ai}$ ).

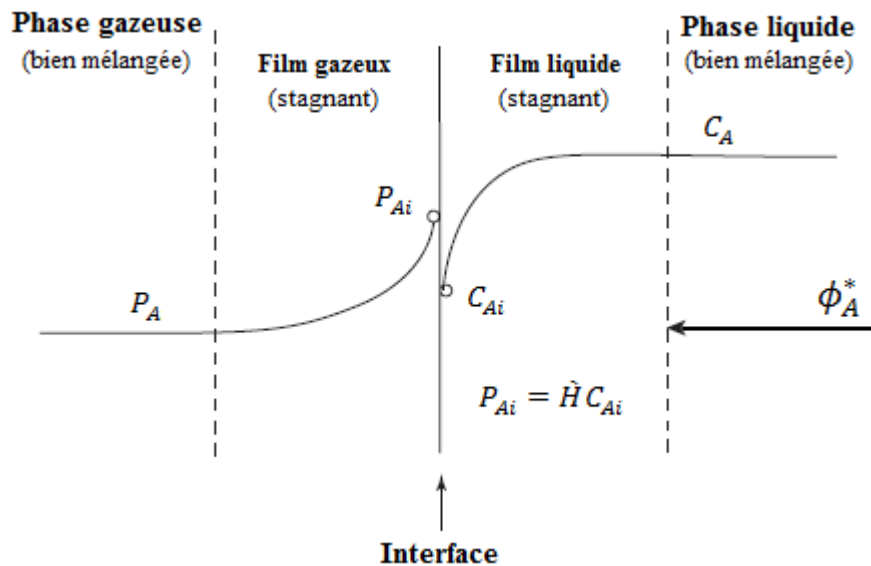


Figure V.3 Théorie du double film (cas de la désorption)

En régime stationnaire, le flux de A dans la phase vapeur doit être égal au flux de A dans la phase liquide. En combinant les deux équations (V.7) et (V.8), on obtient :

$$\phi_{A,z}^* = k_G(P_A - P_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_A) \quad (\text{V.9})$$

Le rapport des deux coefficients individuels peut être obtenu par réarrangement de l'équation (V.9), ce qui donne :

$$-\frac{k_L}{k_G} = \frac{(P_A - P_{Ai})}{(C_A - C_{Ai})} \quad (\text{V.10})$$

Comme illustré sur la Figure V.4, pour une composition spécifique ( $P_A$  et  $C_A$ ) des deux phases en contact représentée par le point O, l'équation (V.10) permet la détermination graphique des compositions à l'interface ( $P_{Ai}$  et  $C_{Ai}$ ). Le point O, situé au-dessus de la courbe d'équilibre, représente les compositions rencontrées à un niveau spécifique d'un absorbeur de gaz, où le transfert s'effectue de la phase gazeuse vers la phase liquide. Les compositions à un

autre niveau de l'absorbéur pourraient être très différentes. Un point similaire au point O, représentant les compositions rencontrées dans une tour de stripping (où le transfert du soluté s'effectue de la phase liquide vers la phase gazeuse), serait situé sous la courbe d'équilibre.

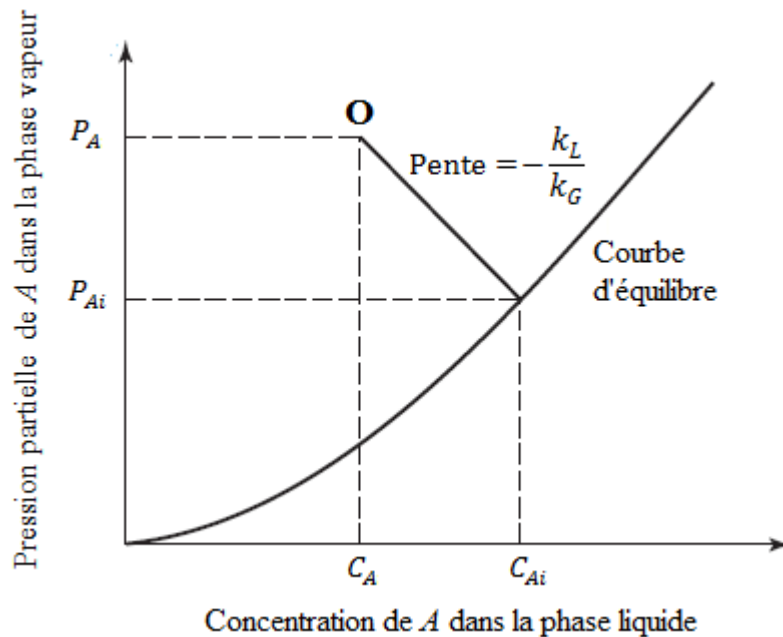


Figure V.4 Estimation des compositions à l'interface en utilisant la théorie du double film

Dans le cas d'une contre-diffusion équimolaire (section III.5) ou dans le cas de la diffusion d'une très faible quantité de A au sein d'une espèce B stagnante (section III.6), les profils de concentration dans les films sont linéaires. D'après la théorie du double film, pour ces deux cas, les coefficients de transfert individuels  $k_G$  et  $k_L$  sont proportionnels aux coefficients de diffusion respectifs  $D_G$  et  $D_L$  :

$$k_G = \frac{D_G}{RT \delta_G} \quad (\text{V. 11})$$

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (\text{V. 12})$$

Où  $D_G$  et  $D_L$  sont respectivement les coefficients de diffusion de A dans les phases vapeur et liquide.  $\delta_G$  et  $\delta_L$  sont les épaisseurs respectives des films gazeux et liquide. On obtient ainsi les expressions de flux de matière suivantes :

$$\phi_{A,z}^* = \frac{D_G}{RT \delta_G} (P_A - P_{Ai}) \quad (\text{V. 13})$$

$$\phi_{A,z}^* = \frac{D_L}{\delta_L} (C_{Ai} - C_A) \quad (\text{V. 14})$$

Pour déterminer correctement le flux de matière à l'aide de la théorie du double film, il convient d'utiliser le coefficient individuel approprié à la force motrice. Par exemple, lorsque les forces motrices sont exprimées en fractions molaires, on écrit :

$$\phi_{A,z}^* = k_y (\dot{y}_A - \dot{y}_{Ai}) \quad (\text{V. 15})$$

$$\phi_{A,z}^* = k_x (\dot{x}_{Ai} - \dot{x}_A) \quad (\text{V. 16})$$

$$\phi_{A,z}^* = k_y (\dot{y}_A - \dot{y}_{Ai}) = k_x (\dot{x}_{Ai} - \dot{x}_A) \quad (\text{V. 17})$$

Où  $k_y$  et  $k_x$  sont respectivement les coefficients individuels de transfert de matière par convection dans les phases gazeuse et liquide en mol/m<sup>2</sup>.s. Les fractions à l'interface  $\dot{y}_{Ai}$  et  $\dot{x}_{Ai}$  sont bien évidemment liées par les relations d'équilibre thermodynamique. A l'extérieur des films, la phase vapeur est composée de  $\dot{y}_A$  tandis que la phase liquide est composée de  $\dot{x}_A$ . En résumé, nous pouvons écrire :

$$\phi_{A,z}^* = k_G (P_A - P_{Ai}) = k_y (\dot{y}_A - \dot{y}_{Ai}) \quad (\text{V. 18}) \quad \text{Pour la phase vapeur}$$

$$\phi_{A,z}^* = k_L (C_{Ai} - C_A) = k_x (\dot{x}_{Ai} - \dot{x}_A) \quad (\text{V. 19}) \quad \text{Pour la phase liquide}$$

### ***Coefficients globaux***

Les concentrations globales des deux phases vapeur et liquide ( $P_A$  et  $C_A$ ) sont faciles à déterminer par de simples échantillonnages et des analyses adéquates, alors que les concentrations à l'interface ( $P_{Ai}$  et  $C_{Ai}$ ) sont assez difficiles à mesurer physiquement. Il est donc plus pratique d'utiliser le concept de *coefficient global de transfert de matière* qui repose sur l'hypothèse de l'additivité des résistances des deux films en une résistance globale. Pour le calcul des forces motrices globales de transfert, le concept fait intervenir les concentrations de phases fictives qui seraient en équilibre thermodynamique avec les deux phases en contact.

La Figure V.5 montre que la concentration de la phase liquide  $C_A$  est en équilibre avec la pression partielle  $P_A^*$ .  $P_A^*$  est une mesure aussi précise que  $C_A$ , il s'agit d'une pression partielle unique déterminée sous la température et la pression du système. Ainsi, on peut définir le coefficient global de transfert  $K_G$  par :

$$\phi_{A,z}^* = K_G (P_A - P_A^*) \quad (\text{V. 20})$$

Où  $P_A^*$  est la pression partielle de A dans la phase vapeur qui serait en équilibre avec la phase liquide composée de  $C_A$ . Le coefficient global  $K_G$  est en mol/m<sup>2</sup>.s.atm.

De même, la pression partielle de  $A$  dans la phase vapeur  $P_A$  est en équilibre avec la concentration  $C_A^*$ .  $C_A^*$  est une mesure aussi précise que  $P_A$ , il s'agit également d'une concentration unique déterminée à la pression et à la température du système. Ainsi, on peut définir le coefficient global de transfert  $K_L$  par :

$$\phi_{A,z}^* = K_L(C_A^* - C_A) \quad (V.21)$$

Où  $C_A^*$  est la concentration molaire de  $A$  dans la phase liquide qui serait en équilibre avec la phase vapeur ayant  $P_A$  comme pression partielle de  $A$ . Le coefficient global  $K_L$  est en m/s.

Les forces motrices associées à chaque phase et les forces motrices globales sont représentées sur la Figure V.5. L'indice  $G$  désigne la phase gazeuse et l'indice  $L$  la phase liquide.

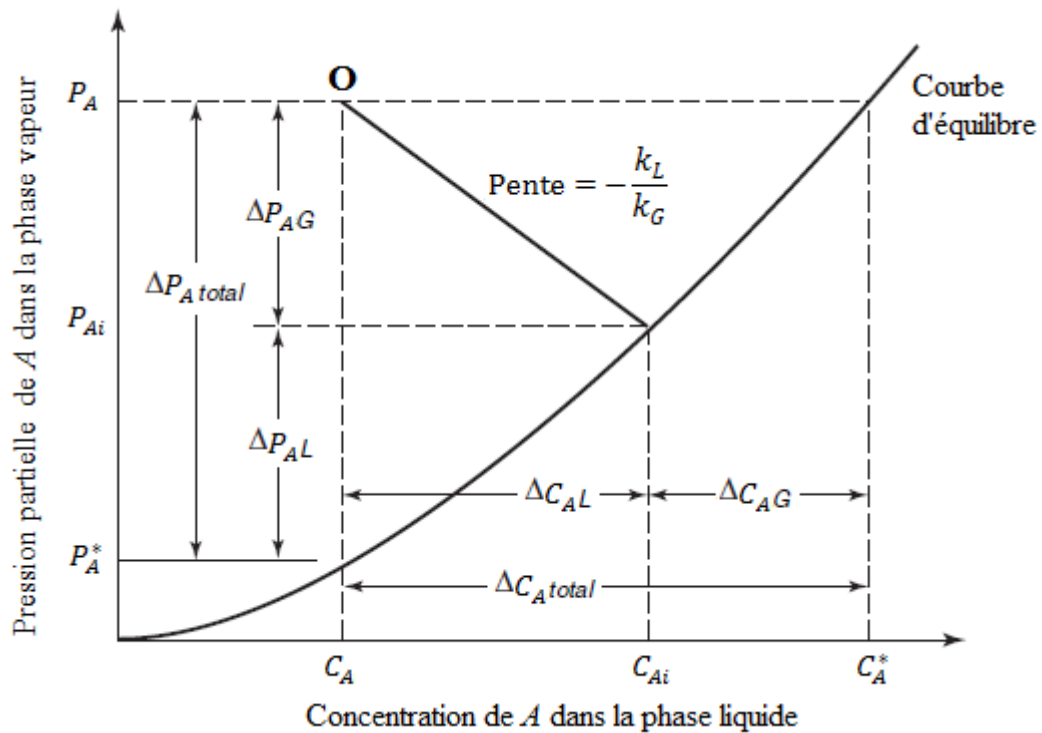


Figure V.5 Forces motrices selon la théorie du double film

Le régime étant stationnaire, la combinaison des équations (V.9) et (V.20) fournit la relation suivante :

$$\phi_{A,z}^* = k_G(P_A - P_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_A) = K_G(P_A - P_A^*) \quad (V.22)$$

Par conséquent :

$$(P_A - P_{Ai}) = \frac{\phi_{A,z}^*}{k_G} \quad (V.23)$$

$$(C_{Ai} - C_A) = \frac{\phi_{A,z}^*}{k_L} \quad (V.24)$$

$$(P_A - P_A^*) = \frac{\phi_{A,z}^*}{K_G} \quad (V.25)$$

D'après la Figure V.5 :

$$(P_A - P_A^*) = (P_A - P_{Ai}) + (P_{Ai} - P_A^*)$$

D'après les équations (V.23) et (V.25), l'équation ci-dessus devient :

$$\frac{\phi_{A,z}^*}{K_G} = \frac{\phi_{A,z}^*}{k_G} + (P_{Ai} - P_A^*) \quad (V.26)$$

Lorsque la relation d'équilibre est linéaire, comme dans le cas des solutions diluées où la loi de Henry est respectée, nous pouvons relier les concentrations à l'équilibre par :

$$P_{Ai} = \dot{H}C_{Ai}$$

$$P_A^* = \dot{H}C_A$$

Par conséquent, l'équation (V.26) devient :

$$\frac{\phi_{A,z}^*}{K_G} = \frac{\phi_{A,z}^*}{k_G} + \dot{H}(C_{Ai} - C_A) \quad (V.27)$$

D'après l'équation (V.24), l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{A,z}^*}{K_G} &= \frac{\phi_{A,z}^*}{k_G} + \dot{H} \frac{\phi_{A,z}^*}{k_L} \quad \Rightarrow \\ \frac{1}{K_G} &= \frac{1}{k_G} + \frac{\dot{H}}{k_L} \quad (V.28) \end{aligned}$$

L'équation (V.28) montre que le coefficient global de transfert  $K_G$  est lié aux coefficients individuels  $k_G$  et  $k_L$ , et à la pente de la droite opératoire  $\dot{H}$  qui peut éventuellement être la constante de la loi de Henry.

De la même façon, nous pouvons retrouver l'expression reliant le coefficient global  $K_L$  aux coefficients individuels. La combinaison des équations (V.9) et (V.21) donne :

$$\phi_{A,z}^* = k_G(P_A - P_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_A) = K_L(C_A^* - C_A) \quad (V.29)$$

$$\Rightarrow (C_A^* - C_A) = \frac{\phi_{A,z}^*}{K_L} \quad (V.30)$$

D'après la Figure V.5 :

$$(C_A^* - C_A) = (C_A^* - C_{Ai}) + (C_{Ai} - C_A)$$

D'après les équations (V.24) et (V.30), l'équation ci-dessus devient :

$$\frac{\phi_{A,z}^*}{K_L} = (C_A^* - C_{Ai}) + \frac{\phi_{A,z}^*}{k_L} \quad (V.31)$$

Les concentrations à l'équilibre sont données par :

$$C_A^* = \frac{P_A}{\hat{H}} \quad C_{Ai} = \frac{P_{Ai}}{\hat{H}}$$

Dans ce cas, l'équation (V.31) devient :

$$\frac{\phi_{A,z}^*}{K_L} = \frac{(P_A - P_{Ai})}{\hat{H}} + \frac{\phi_{A,z}^*}{k_L} \quad (\text{V. 32})$$

D'après l'équation (V.23), l'équation (V.32) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{A,z}^*}{K_L} &= \frac{\phi_{A,z}^*}{\hat{H}k_G} + \frac{\phi_{A,z}^*}{k_L} \quad \Rightarrow \\ \frac{1}{K_L} &= \frac{1}{\hat{H}k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{V. 33}) \end{aligned}$$

L'équation ci-dessus relie le coefficient global de transfert de matière  $K_L$  aux coefficients individuels  $k_G$  et  $k_L$ , et à la pente de la droite opératoire  $\hat{H}$ .

Les équations (V.28) et (V.33) matérialisent l'hypothèse de l'additivité des résistances des deux films en une résistance globale. D'après l'équation (V.28), la résistance globale au transfert de matière  $\left(\frac{1}{K_G}\right)$  est la somme de deux résistances celle du film gazeux  $\left(\frac{1}{k_G}\right)$  et celle du film liquide  $\left(\frac{\hat{H}}{k_L}\right)$ . De même, l'équation (V.33) indique que la résistance globale  $\left(\frac{1}{K_L}\right)$  est la somme de la résistance du film gazeux  $\left(\frac{1}{\hat{H}k_G}\right)$  et de la résistance du film liquide  $\left(\frac{1}{k_L}\right)$ .

A partir des équations (V.28) et (V.33), on peut facilement déduire la relation suivante :

$$K_L = \hat{H}K_G \quad (\text{V. 34})$$

Lorsque les forces motrices globales sont exprimées en fractions molaires, on peut définir les coefficients globaux de transfert  $K_y$  et  $K_x$  par :

$$\phi_{A,z}^* = K_y (\dot{y}_A - \dot{y}_A^*) \quad (\text{V. 35})$$

$$\phi_{A,z}^* = K_x (\dot{x}_A^* - \dot{x}_A) \quad (\text{V. 36})$$

Où  $\dot{y}_A^*$  est la fraction molaire de  $A$  dans la phase vapeur qui serait en équilibre avec la phase liquide composée de  $\dot{x}_A$  et  $\dot{x}_A^*$  est la fraction molaire de  $A$  dans la phase liquide qui serait en équilibre avec la phase vapeur composée de  $\dot{y}_A$ . Les coefficients globaux de transfert  $K_y$  et  $K_x$  sont en  $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ .

Le régime étant stationnaire, la combinaison des équations (V.17) et (V.35) fournit la relation suivante :

$$\phi_{A,z}^* = k_y(\dot{y}_A - \dot{y}_{Ai}) = k_x(\dot{x}_{Ai} - \dot{x}_A) = K_y(\dot{y}_A - \dot{y}_A^*) \quad (\text{V.37})$$

La combinaison des équations (V.17) et (V.36) donne :

$$\phi_{A,z}^* = k_y(\dot{y}_A - \dot{y}_{Ai}) = k_x(\dot{x}_{Ai} - \dot{x}_A) = K_x(\dot{x}_A^* - \dot{x}_A) \quad (\text{V.38})$$

Dans le cas d'une équation d'équilibre linéaire, les concentrations à l'équilibre peuvent être liées comme suit :

$$\dot{y}_A^* = m\dot{x}_A \quad \dot{y}_A = m\dot{x}_A^* \quad \dot{y}_{Ai} = m\dot{x}_{Ai}$$

Où  $m$  est le coefficient de partage. Ceci nous permet de déduire à partir des équations (V.37) et (V.38) les relations suivantes :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad (\text{V.39})$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{m k_y} + \frac{1}{k_x} \quad (\text{V.40})$$

$$K_x = m K_y \quad (\text{V.41})$$

Les équations (V.39) et (V.40) montrent que la résistance globale au transfert est en effet la somme de deux résistances, la première dans le film gazeux et la seconde dans le film liquide.

Pour un système impliquant un gaz  $A$  très soluble dans la phase liquide, le coefficient de partage  $m$  est très petit. Dans ce cas, l'équation (V.39) permet de conclure que la résistance en phase gazeuse  $\left(\frac{1}{k_y}\right)$  est sensiblement égale à la résistance globale  $\left(\frac{1}{K_y}\right)$  car la résistance en phase liquide  $\left(\frac{m}{k_x}\right)$  devient négligeable :

$$\frac{1}{K_y} \approx \frac{1}{k_y}$$

Le transfert dans un tel système est dit contrôlé par la phase gazeuse.

Dans le cas d'un gaz  $A$  très peu soluble, la valeur du coefficient de partage  $m$  est très élevée. L'équation (V.40) permet de déduire que la résistance en phase gazeuse  $\left(\frac{1}{m k_y}\right)$  pour un tel cas est négligeable et que le coefficient global ( $K_x$ ) est sensiblement égal au coefficient individuel de la phase liquide ( $k_x$ ) :

$$K_x \approx k_x$$

Pour ce type de système, le transfert de matière est dit contrôlé par la phase liquide.

**Exemple**

(Source : Slim Ouzzane, *Travaux Dirigés de Transfert de Matière : Exercices avec Solutions*, OPU, Alger, 1996)

On étudie la désorption d'un corps  $A$  à partir d'une solution aqueuse dans un courant d'air. A un point particulier de la colonne de transfert, les compositions moyennes dans les deux phases sont analysées et on obtient :

$$P_A = 10 \text{ mmHg} \quad C_A = 4.10^3 \text{ mol/m}^3$$

Le coefficient global  $K_G$  est égal à  $0,0747 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$ . 57 % de la résistance totale est localisée dans le film de gaz et la constante de Henry est égale à  $7,504.10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ . Déterminer :

- 1) Le coefficient  $k_G$ .
- 2) Le coefficient  $k_L$ .
- 3) Le flux molaire de transfert de  $A$ .

1) Le coefficient  $k_G$

On considère l'équation (V.28) :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{\dot{H}}{k_L} \quad (\text{V.28})$$

Sachant que 57 % de la résistance totale est localisée dans le film de gaz, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_G} = 0,57 \frac{1}{K_G} & \Rightarrow k_G = \frac{K_G}{0,57} \\ k_G = \frac{0,0747}{0,57} & \Rightarrow k_G = \mathbf{0,131 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}} \end{aligned}$$

2) Le coefficient  $k_L$

D'après l'équation (V.28), la résistance dans le film liquide est :

$$\frac{\dot{H}}{k_L} = (1 - 0,57) \frac{1}{K_G} \Rightarrow k_L = \frac{\dot{H} K_G}{0,43}$$

$$k_L = \frac{7,504 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0747}{0,43} \quad \Rightarrow \quad k_L = 1,304 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

3) Le flux molaire de transfert de A

$\phi_{A,z}^*$  peut être calculé à partir de l'équation (V.20) appliquée à la désorption :

$$\phi_{A,z}^* = K_G(P_A^* - P_A)$$

Sachant que :  $P_A^* = \dot{H}C_A$

On obtient :  $\phi_{A,z}^* = K_G(\dot{H}C_A - P_A) \Rightarrow$

$$\phi_{A,z}^* = 0,0747 \left( 7,504 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^3 - \frac{10}{760} \right) \Rightarrow \quad \phi_{A,z}^* = 2,241 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

#### V.4 Théorie de la pénétration

La théorie de la pénétration de Ralph Higbie (1935) fournit un modèle physique plus réaliste du transfert de matière entre l'interface et la phase liquide. Le concept du film stagnant est remplacé par des tourbillons qui au cours d'un cycle : (1) se déplacent du cœur de la phase liquide vers l'interface ; (2) restent à l'interface pendant une courte période fixe durant laquelle ils restent statiques, de sorte que la diffusion moléculaire se produit dans une direction normale à l'interface ; et (3) quittent l'interface pour se mélanger au flux global. Lorsqu'un tourbillon se déplace vers l'interface, il remplace un autre tourbillon statique. Ainsi, les tourbillons sont statiques et mobiles par intermittence. La turbulence s'étend jusqu'à l'interface.

Dans la théorie de la pénétration, on admet qu'une diffusion en régime transitoire se produit à l'interface pendant que le tourbillon est statique. Ce processus est régi par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\text{à } t = 0 \quad \rightarrow \quad C_A = C_{A0} \quad \text{pour} \quad 0 < z < \infty$$

$$\text{à } t > 0 \quad \rightarrow \quad C_A = C_{Ai} \quad \text{pour} \quad z = 0$$

$$\text{à } t > 0 \quad \rightarrow \quad C_A = C_{A0} \quad \text{pour} \quad z = \infty$$

Ces conditions aux limites sont identiques à celles de la diffusion en régime instationnaire dans un milieu semi-infini (section IV.2.1). La solution peut donc s'écrire ainsi :

$$\frac{(C_{Ai} - C_A)}{(C_{Ai} - C_{A0})} = \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_L t}}\right)$$

Où  $t$  est le temps de contact du tourbillon statique avec l'interface durant un cycle,  $C_{A0}$  est la concentration de  $A$  dans le flux liquide et  $C_{Ai}$  est sa concentration à l'équilibre au niveau de l'interface ( $z = 0$ ). Le flux de matière à l'interface est donné par l'expression suivante :

$$\phi_A^*|_{z=0} = \sqrt{\frac{D_L}{\pi t}} (C_{Ai} - C_{A0})$$

La comparaison de cette équation avec l'équation (V.8) permet de conclure que la valeur du coefficient de transfert de matière par convection est :

$$k_L = \sqrt{\frac{D_L}{\pi t}}$$

Selon la théorie de la pénétration, le coefficient de transfert  $k_L$  est proportionnel à  $\sqrt{D_L}$ . Ceci est spécifique aux systèmes impliquant des contacts de courte durée.

## **V.5 Théorie du renouvellement de surface**

Danckwerts a proposé en 1951 la théorie du renouvellement de surface qui modifie la théorie de la pénétration de Higbie. Selon Danckwerts, le principal inconvénient de la théorie de la pénétration réside dans l'hypothèse selon laquelle tous les éléments liquides, ou tourbillons, sont exposés au gaz pendant la même durée. Dans un fluide turbulent, il est fort probable que certains jeunes tourbillons soient emportés ; tandis que d'autres restent en contact avec le gaz. Danckwerts a supposé un remplacement aléatoire des tourbillons par de nouveaux tourbillons provenant de la phase liquide. À tout instant, chacun des tourbillons à l'interface, quel que soit son âge, a la même probabilité d'être remplacé par de nouveaux tourbillons. Par conséquent, il a introduit une vitesse fractionnaire de renouvellement de la surface ( $s$ ) et une fonction de distribution de l'âge de la surface trouvée égale à  $s^{-st}$ . Selon cette théorie, le coefficient de transfert de matière est donné par l'équation suivante :

$$k_L = \sqrt{D_L s}$$

Où  $s$  est la fraction de la surface renouvelée ou remplacée par unité de temps en  $s^{-1}$ .

D'après l'équation ci-dessus, le coefficient de transfert de matière  $k_L$  est proportionnel à  $\sqrt{D_L}$  et à  $\sqrt{s}$ . De plus, si la turbulence augmente,  $s$  augmente également, ce qui engendre une augmentation de la valeur du coefficient  $k_L$ .

## **V.6 Théorie de la pénétration du film**

Une théorie intégrant certains principes de la théorie du double film et de la théorie de la pénétration a été suggérée par Toor et Marchello en 1958. La résistance au transfert est considérée comme se situant entièrement dans un film à l'interface (comme dans la théorie des deux films) où le transfert est instationnaire (comme dans la théorie de Higbie). Selon le modèle proposé, le transfert des jeunes éléments avec une courte exposition à l'interface suit la théorie de la pénétration, et le transfert des éléments âgés avec une longue durée d'exposition suit la théorie du double film. Ils ont montré que les théories du double film et de la pénétration ne sont que des cas limites de leur modèle plus général de pénétration du film. Les coefficients de transfert de matière seront proportionnels à une puissance de la diffusivité comprise entre 0,5 et 1,0. Ces conclusions ont été confirmées par des données expérimentales.

## **V.7 Théorème de $\pi$ - Buckingham**

Le théorème de  $\pi$ - Buckingham, ou théorème  $\pi$ , est un théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle. Il permet de simplifier l'étude des phénomènes physiques en réduisant le nombre de variables nécessaires à leur description.

La première étape de l'application de la méthode de Buckingham consiste à répertorier les variables significatives pour un problème donné. Il est ensuite nécessaire de déterminer le nombre de paramètres adimensionnels, appelés groupes  $\pi$ , dans lesquels ces variables peuvent être combinées. Ce nombre est déterminé à l'aide du théorème  $\pi$  de Buckingham, qui stipule que :

Le nombre de groupes adimensionnels utilisés pour décrire une situation impliquant  $n$  variables est égal à  $(n - r)$ , où  $r$  est le nombre minimal de dimensions fondamentales nécessaires pour décrire les  $n$  variables.

Les groupes adimensionnels peuvent être arrangés comme suit :

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots) = 0$$

Dans le cas où leur nombre est égal à trois, on peut écrire :

$$\pi_1 = f(\pi_2, \pi_3)$$

Chaque groupe  $\pi$  sera formé de  $r$  variables, ainsi que d'une variable sélectionnée parmi les  $(n - r)$  variables restantes. Chaque terme  $\pi$  comprend donc  $(r + 1)$  variables. Ces  $r$  variables (égales aux dimensions fondamentales) forment un groupe central, qui apparaît de manière répétée dans chaque groupe  $\pi$  ; on les appelle donc variables répétitives. Les variables répétitives sont choisies parmi les  $n$  variables de telle sorte que :

- Ensemble, elles doivent contenir toutes les dimensions fondamentales.
- Elles ne doivent pas former à elles seules un groupe adimensionnel.
- Dans la mesure du possible, la variable dépendante ne doit pas être sélectionnée comme variable répétitive.
- Aucune variable répétitive ne doit avoir la même dimension.
- Les variables répétitives doivent être choisies de telle manière qu'une variable représente une propriété géométrique, une autre une propriété dynamique (écoulement) et une troisième une propriété du fluide, etc.

## **V.8 Analyse dimensionnelle du transfert de matière par convection**

L'analyse dimensionnelle permet de déterminer les différents paramètres adimensionnels utiles à la corrélation de données expérimentales. Deux processus importants de transfert de matière vont être analysés : le transfert dans un courant s'écoulant sous convection forcée et le transfert dans une phase se déplaçant sous convection naturelle.

### **V.8.1 Transfert dans un courant s'écoulant sous convection forcée**

Considérons le transfert de matière à partir des parois d'un conduit circulaire vers un fluide qui l'emprunte. La force motrice de transfert, dans ce cas, est la différence de concentration  $(C_{As} - C_A)$ . Les variables importantes pour un tel système, leurs symboles et leurs représentations dimensionnelles sont listés sur le Tableau V.2. Les variables incluent les paramètres décrivant la géométrie du système, la vitesse du fluide, les propriétés du fluide et la variable d'intérêt principal  $k_c$ .

D'après le théorème  $\pi$  de regroupement des variables présenté dans la section V.7, le nombre de groupes adimensionnels à former est  $(n - r) = (6 - 3) = 3$ . Les variables répétitives sont  $D_{AB}$ ,  $\rho$  et  $D$ , les trois groupes  $\pi$  à former sont :

$$\pi_1 = D_{AB}^a \rho^b D^c k_c$$

$$\pi_2 = D_{AB}^d \rho^e D^f u$$

$$\pi_3 = D_{AB}^g \rho^h D^i \mu$$

**Tableau V.2** Variables décrivant le transfert de matière dans un courant s'écoulement dans un tube sous convection forcée

Variable	Symbole et unité	Dimensions
Diamètre du tube	$D$ , m	$L$
Densité du fluide	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$M/L^3$
Viscosité du fluide	$\mu$ , kg/ms	$M/Lt$
Vitesse du fluide	$u$ , m/s	$L/t$
Diffusivité du fluide	$D_{AB}$ , m <sup>2</sup> /s	$L^2/t$
Coefficient de transfert de matière	$k_c$ , m/s	$L/t$

Sous forme dimensionnelle  $\pi_1$  s'écrit :

$$\pi_1 = D_{AB}^a \rho^b D^c k_c$$

$$1 = \left(\frac{L^2}{t}\right)^a \left(\frac{M}{L^3}\right)^b (L)^c \left(\frac{L}{t}\right)$$

En égalisant les exposants des dimensions fondamentales des deux côtés de l'équation, on obtient :

$$\text{pour } L: \quad 0 = 2a - 3b + c + 1$$

$$\text{pour } t: \quad 0 = -a - 1$$

$$\text{pour } M: \quad 0 = b$$

La solution de ces équations à trois inconnus donne :

$$a = -1 \quad b = 0 \quad c = 1$$

Ainsi :

$$\pi_1 = \frac{k_c D}{D_{AB}} = \text{Sh} \quad \text{qui est le nombre de Sherwood (Sh)}$$

De la même manière, on détermine les deux autres groupes  $\pi$ , ce qui donne :

$$\pi_2 = \frac{Du}{D_{AB}}$$

$$\pi_3 = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = Sc \quad \text{qui est le nombre de Schmidt (Sc)}$$

La division de  $\pi_2$  par  $\pi_3$  donne :

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{Du\rho}{\mu} = Re \quad \text{qui est le nombre de Reynolds (Re)}$$

L'analyse dimensionnelle du transfert de matière par convection forcée dans un conduit circulaire montre l'existence d'une relation corrélative de la forme :

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (V. 42)$$

### V.8.2 Transfert dans une phase dont le mouvement est dû à la convection naturelle

Des courants de convection naturelle ou libre se développent en cas de variation de densité au sein d'une phase liquide ou gazeuse. Cette variation de densité peut être due à des différences de température ou à des différences de concentration relativement importantes.

Dans le cas d'une convection naturelle impliquant un transfert de matière à partir d'une paroi plane verticale vers un fluide adjacent, les variables utilisées pour l'analyse de ce système diffèrent de celles utilisées pour l'analyse de la convection forcée (Tableau V.2). Les variables importantes pour ce cas, leurs symboles et leurs représentations dimensionnelles sont présentés sur le Tableau V.3.

D'après la méthode de Buckingham, le nombre de groupes adimensionnels à former est de trois. Les variables répétitives sont  $D_{AB}$ ,  $L$  et  $\mu$ , les trois groupes  $\pi$  à former sont :

$$\pi_1 = D_{AB}^a L^b \mu^c k_c$$

$$\pi_2 = D_{AB}^d L^e \mu^f \rho$$

$$\pi_3 = D_{AB}^g L^h \mu^i g \Delta\rho$$

La résolution des trois groupes  $\pi$  donne :

$$\pi_1 = \frac{k_c L}{D_{AB}} = Sh \quad \text{le nombre de Sherwood (Sh)}$$

$$\pi_2 = \frac{\rho D_{AB}}{\mu} = \frac{1}{Sc} \quad \text{l'inverse du nombre de Schmidt (Sc)}$$

$$\pi_3 = \frac{L^3 g \Delta\rho}{\mu D_{AB}}$$

La multiplication de  $\pi_2$  et  $\pi_3$  donne le nombre de Grashof (Gr) :

$$\pi_2\pi_3 = \frac{L^3 \rho g \Delta\rho}{\mu^2} = \text{Gr}$$

L'analyse dimensionnelle du transfert de matière par convection naturelle indique l'existence d'une relation corrélative de la forme :

$$\text{Sh} = f(\text{Gr}, \text{Sc}) \quad (\text{V. 43})$$

**Tableau V.3** Variables décrivant le transfert de matière dans une phase dont le mouvement est dû à la convection naturelle

Variable	Symbole et unité	Dimensions
Longueur caractéristique	$L$ , m	$L$
Densité du fluide	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$M/L^3$
Viscosité du fluide	$\mu$ , kg/ms	$M/Lt$
Force de flottabilité	$g\Delta\rho$ , kg/m <sup>2</sup> s <sup>2</sup>	$M/L^2t^2$
Diffusivité du fluide	$D_{AB}$ , m <sup>2</sup> /s	$L^2/t$
Coefficient de transfert de matière	$k_c$ , m/s	$L/t$

Pour les deux types de convection (forcée et naturelle), l'analyse dimensionnelle a permis d'établir des relations suggérant que la corrélation des données expérimentales pouvait être exprimée en termes de trois variables au lieu des six initialement prévues. Cette réduction du nombre de variables a aidé les chercheurs ayant proposé des corrélations selon ces formes à fournir de nombreuses équations empiriques, dont certaines seront présentées dans la section V.10.

## V.9 Nombres adimensionnels relatifs au transfert de matière

Les nombres adimensionnels fréquemment utilisés pour corréler les données expérimentales liées au transfert de matière par convection sont présentés sur le Tableau V.4. Les nombres de Sherwood (Sh) et de Stanton (St) sont des paramètres adimensionnels impliquant le coefficient de transfert de matière  $k_c$ . Les nombres de Schmidt (Sc), de Lewis (Le) et de Prandtl (Pr) sont indispensables lorsque deux processus de transfert convectif distincts sont impliqués simultanément. Les nombres de Reynolds (Re), de Péclet (Pe) et de Grashof (Gr) sont utilisés pour décrire l'écoulement. Les deux facteurs  $j$  ( $j_D$  et  $j_H$ ) sont

souvent utilisés pour développer de nouvelles corrélations sur la base de corrélations précédemment établies pour le transfert de chaleur.

**Tableau V.4** Nombres adimensionnels relatifs au transfert de matière

<b>Nom</b>	<b>Relation</b>
Nombre de Sherwood	$Sh = \frac{k_c L}{D_{AB}}$
Nombre de Stanton	$St = \frac{k_c}{u}$
Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{\nu}{D_{AB}}$
Nombre de Lewis	$Le = \frac{\alpha}{D_{AB}} = \frac{k}{\rho C_p D_{AB}}$
Nombre de Prandtl	$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\mu C_p}{k}$
Nombre de Reynolds	$Re = \frac{u \rho L}{\mu} = \frac{u L}{\nu}$
Nombre de Péclet	$Pe = \frac{u L}{D_{AB}} = Re Sc$
Nombre de Grashof	$Gr = \frac{L^3 \rho g \Delta \rho}{\mu^2}$
Facteur $j$ de transfert de matière	$j_D = \frac{k_c}{u} (Sc)^{2/3}$
Facteur $j$ de transfert de chaleur	$j_H = \frac{h}{\rho C_p u} (Pr)^{2/3}$

$L$  est la longueur caractéristique.  $\alpha$  est la diffusivité thermique.  $k$  est la conductivité thermique.  $h$  est le coefficient de transfert de chaleur par convection.  $\Delta \rho$  est la différence de densité positive entre les deux phases en contact.

## **V.10 Corrélations adimensionnelles pour l'estimation des coefficients de transfert de matière par convection**

Dans cette section, nous présenterons des corrélations adimensionnelles développées à partir de données expérimentales pour l'estimation des coefficients de transfert de matière. De nombreuses excellentes références en proposent une synthèse, telles que le Perry's Chemical Engineers' Handbook. Cependant, des corrélations seront présentées pour montrer que les formes de plusieurs de ces équations sont bien prédites par les expressions analytiques obtenues dans la section V.8.

### **V.10.1 Transfert à partir d'une plaque plane**

Plusieurs chercheurs ont mesuré l'évaporation à partir d'une surface liquide libre (ou la sublimation à partir d'une surface solide plane) de longueur  $L$  dans un écoulement d'air contrôlé, en conditions laminaires et turbulentes. Ces données sont corrélées par les équations de Welty et al. (1984) comme suit :

$$Sh_L = 0.664Re_L^{0.5}Sc^{1/3} \quad Re_L < 3 \cdot 10^5 \text{ (laminaire)} \quad (V.44)$$

$$Sh_L = 0.036Re_L^{0.8}Sc^{1/3} \quad Re_L \geq 3 \cdot 10^5 \text{ (turbulent)} \quad (V.45)$$

Où  $L$  est la longueur caractéristique dans  $Re_L$  et  $Sh_L$ . Ces équations peuvent être utilisées si le nombre de Schmidt est compris entre  $0.6 < Sc < 2500$ . Les équations (V.44) et (V.45) donnent le coefficient moyen de transfert de matière le long de la surface et peuvent être exprimées en termes du facteur  $j_D$  comme suit :

$$j_D = 0.664Re_L^{-0.5} \quad Re_L < 3 \cdot 10^5 \text{ (laminaire)} \quad (V.46)$$

$$j_D = 0.036Re_L^{-0.2} \quad Re_L \geq 3 \cdot 10^5 \text{ (turbulent)} \quad (V.47)$$

### **V.10.2 Transfert à partir d'une seule sphère**

Des chercheurs ont étudié le transfert de matière à partir de sphères simples et ont corrélié le nombre de Sherwood par addition directe de termes représentant le transfert par diffusion purement moléculaire et le transfert par convection forcée sous la forme :

$$Sh = Sh_0 + CRe^m Sc^{1/3} \quad (V.48)$$

Où  $C$  et  $m$  sont des constantes. Pour un nombre de Reynolds très faible et en l'absence d'effets de convection naturelle, le nombre de Sherwood approche une valeur théorique de 2,0. Par conséquent, la corrélation généralisée devient :

$$Sh = 2.0 + CRe^m Sc^{1/3} \quad (V.49)$$

Pour le transfert dans des courants liquides, l'équation de Brian et Hales (1969) :

$$Sh = (4 + 1.21Pe^{2/3})^{1/2} \quad (V.50)$$

corrèle les données obtenues pour  $Pe < 10000$ . Pour  $Pe > 10000$ , Levich (1962) a recommandé l'équation ci-dessous :

$$Sh = 1.01Pe^{1/3} \quad (V.51)$$

Pour le transfert de matière dans les flux gazeux, l'équation de Froessling (1939) :

$$Sh = 2 + 0.552Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (V.52)$$

corrèle les données pour des nombres de Reynolds allant de 2 à 800 et pour des nombres de Schmidt allant de 0,6 à 2,7. Les données d'Evnochides et Thodos (1960) ont étendu l'équation de Froessling à une plage de nombres de Reynolds comprise entre 1500 et 12000 sous une plage de nombres de Schmidt comprise entre 0,6 et 1,85.

Les équations (V.50), (V.51) et (V.52) ne peuvent être utilisées que lorsque les effets de la convection libre ou naturelle sont négligeables ; autrement dit :

$$Re \geq 0.4Gr^{1/2}Sc^{-1/6} \quad (V.53)$$

Les équations suivantes de Steinberger et Treybal (1960) sont recommandées lorsque le transfert se produit en présence de convection naturelle :

$$Sh = Sh_{nc} + 0.347(ReSc^{1/2})^{0.62}$$
$$1 \leq Re \leq 3 \cdot 10^4 \quad (V.54)$$
$$0.6 \leq Sc \leq 3200$$

Où :

$$Sh_{nc} = 2.0 + 0.569(GrSc)^{0.25} \quad GrSc < 10^8$$
$$Sh_{nc} = 2.0 + 0.0254(GrSc)^{1/3}Sc^{0.244} \quad GrSc > 10^8$$

### **V.10.3 Transfert à partir d'un seul cylindre**

Plusieurs chercheurs ont étudié la sublimation d'un cylindre solide dans un flux d'air s'écoulant perpendiculairement à l'axe du cylindre. D'autres résultats sur la dissolution de cylindres solides dans un courant d'eau turbulent ont été rapportés. Bedingfield et Drew (1950) ont corrélé les données disponibles par :

$$\frac{k_G P(Sc)^{0.56}}{G_M} = \frac{k_c(Sc)^{0.56}}{u} = 0.281(Re)^{-0.4}$$
$$400 < Re < 25000 \quad (V.55)$$
$$0.6 < Sc < 2.6$$

Où  $Re$  est le nombre de Reynolds calculé en fonction du diamètre du cylindre,  $P$  est la pression totale et  $G_M$  est la vitesse molaire superficielle du gaz. Les propriétés du fluide ( $\rho$  et  $\mu$ ) ont été évaluées à la température moyenne du film.

#### V.10.4 Écoulement turbulent dans un tube

Le transfert de matière de la paroi interne d'un tube vers un fluide en mouvement a été largement étudié. La plupart des données expérimentales recueillies proviennent de colonnes à parois mouillées. On considère l'expérience représentée sur la Figure V.6, un liquide pur volatil s'écoule le long de la surface intérieure d'une conduite circulaire tandis qu'un gaz est soufflé vers le haut ou vers le bas et traverse le centre de la conduite. La mesure du taux d'évaporation du liquide dans le flux gazeux sur la surface connue permet de calculer le coefficient de transfert de matière pour la phase gazeuse. L'utilisation de différents gaz et liquides permet de varier le nombre de Schmidt (Sc).

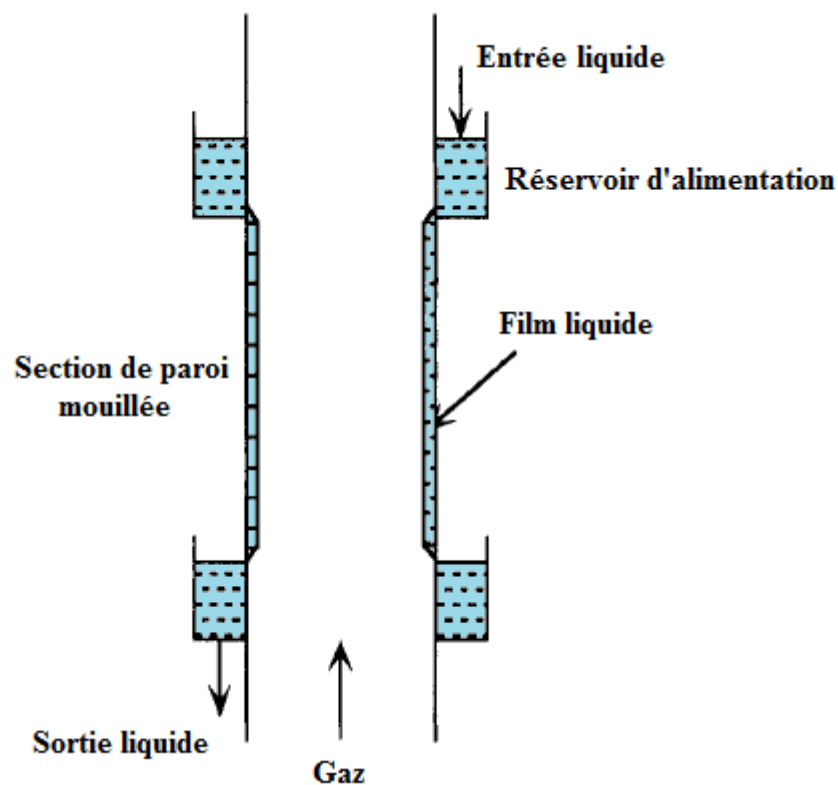


Figure V.6 Tour à parois mouillées

La vaporisation de neuf liquides différents dans l'air a été étudiée par Gilliland et Sherwood (1934). Leur corrélation est la suivante :

$$Sh = 0.023Re^{0.83}Sc^{0.44} \quad (V.56)$$

$$2000 < Re < 35000$$

$$0.6 < Sc < 2.5$$

La longueur caractéristique pour le calcul de Sh et Re est le diamètre du tube. Les propriétés physiques du gaz sont évaluées sous les conditions du flux gazeux en écoulement.

Dans leur étude, Linton et Sherwood (1950) ont élargi la plage du nombre de Schmidt en étudiant le taux de dissolution de l'acide benzoïque, de l'acide cinnamique et du p-naphtol. Les résultats combinés ont été corrélés par l'équation suivante :

$$Sh = 0.023Re^{0.83}Sc^{1/3} \quad (V.57)$$

$$4000 < Re < 70000$$

$$0.6 < Sc < 3000$$

L'équation (V.57) offre la meilleure corrélation pour toutes les données (gazeuses et liquides). Cependant, seules les données gazeuses sont mieux corrélées par l'équation (V.56).

### **V.10.5 Transfert dans les lits garnis et fluidisés**

Les lits garnis et fluidisés sont très utilisés dans les opérations industrielles impliquant un transfert de matière, telles que l'adsorption, l'échange d'ions, la chromatographie et les réactions en phase gazeuse catalysées par des surfaces solides. Pour un volume donné, la présence de lits garnis ou fluidisés dans une colonne offre une augmentation considérable de la surface de contact entre les phases, ce qui permet d'améliorer significativement le transfert de matière.

De nombreuses études ont été menées pour mesurer les coefficients de transfert de matière en lits garnis de particules et corréler les résultats. Sherwood, Pigford et Wilke (1975) ont suggéré la corrélation suivante pour les gaz :

$$j_D = 1.17Re^{-0.415} \quad (V.58)$$

$$10 < Re < 2500$$

Pour cette équation, le nombre de Reynolds est déterminé par :

$$Re = \frac{u\rho d_p}{\mu}$$

Où  $d_p$  est le diamètre d'une sphère ayant la même surface par unité de volume que la particule et  $u$  est la vitesse du gaz calculée sur la base de la section transversale totale de la colonne.

Gupta et Thodos (1962) ont corrélé le transfert de matière en phases gazeuse et liquide en présence de lits fixes ou fluidisés de sphères par l'équation suivante :

$$\varepsilon j_D = 0.010 + \frac{0.863}{Re^{0.58} - 0.483} \quad (V.59)$$

$$1 < Re < 2100$$

Où  $\varepsilon$  est la fraction de vide du lit.

Pour les lits garnis et fluidisés, la surface impliquée dans le transfert de matière est généralement exprimée en termes de  $a$ , elle est définie dans ce cas comme étant la surface par unité de volume du lit garni. Il est facile de démontrer que :

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (\text{V. 60})$$

L'équation (V.60) montre que plus la taille des particules est petite, plus la surface disponible par unité de volume de garnissage est importante. Cependant, la perte de charge à travers le lit garni devient un facteur limitant à mesure que la taille des particules diminue.

## **Références bibliographiques**

- ❖ OUZZANE, Slim. *Travaux Dirigés de Transfert de Matière : Exercices avec Solutions*. Alger : OPU, 1996.
- ❖ COULSON, John Metcalfe, RICHARDSON, John Francis, BACKHURST, John Rayner, et al. *Chemical Engineering: Fluid flow, heat transfer and mass transfer*. Pergamon press, 1999.
- ❖ MIDDLEMAN, Stanley. *An introduction to mass and heat transfer: principles of analysis and design*. John Wiley & Sons, 1998.
- ❖ DUTTA, Binay K. *Principles of mass transfer and separation processes*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2007.
- ❖ RATHORE, Mahesh M. *Engineering heat and mass transfer*. Laxmi Publications, 2016.
- ❖ WELTY, James R., WICKS, Charles E., WILSON, Robert E. et RORRER, Gregory L. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, 2007.
- ❖ KOTHANDARAMAN, C. P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. New Age International, 2006.
- ❖ ASANO, Koichi. *Mass transfer: from fundamentals to modern industrial applications*. WILEY-VCH, 2006.
- ❖ TREYBAL, Robert E. *Mass transfer operations*. McGraw-Hill, 1980.
- ❖ SINHA, A. P. et PARAMESWAR De. *Mass transfer: principles and operations*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2012.
- ❖ KESSLER, David P. et GREENKORN, Robert A. *Momentum, Heat, and Mass Transfer Fundamentals*. Marcel Dekker, Inc., 1999.
- ❖ KIRAN, D. Patil. *Principles of mass transfer operations - I*. Nirali Prakashan, 2008.

## Références bibliographiques

---

- ❖ BIRD, R. Byron, STEWART, Warren E. et LIGHTFOOT, Edwin N. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, 2002.
- ❖ INCROPERA, Frank P., DEWITT, David P., BERGMAN, Theodore L., et al. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2007.
- ❖ DEMIREL, Yasar et GERBAUD, Vincent. *Nonequilibrium thermodynamics: transport and rate processes in physical, chemical and biological systems*. Elsevier, 2019.
- ❖ BENITEZ, Jaime. *Principles and modern applications of mass transfer operations*. John Wiley & Sons, 2009.
- ❖ PERRY, Robert H. et GREEN, Don W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 1997.
- ❖ COUDERC, J. P., GOURDON, C. et LINÉ, A. *Phénomènes de transfert en génie des procédés*. Lavoisier, 2008.
- ❖ DEFIVES, D. et ROJEY, A. *Transfert de matière: efficacité des opérations de séparation du génie chimique*. Editions Technip, 1976.