Chapitre II :

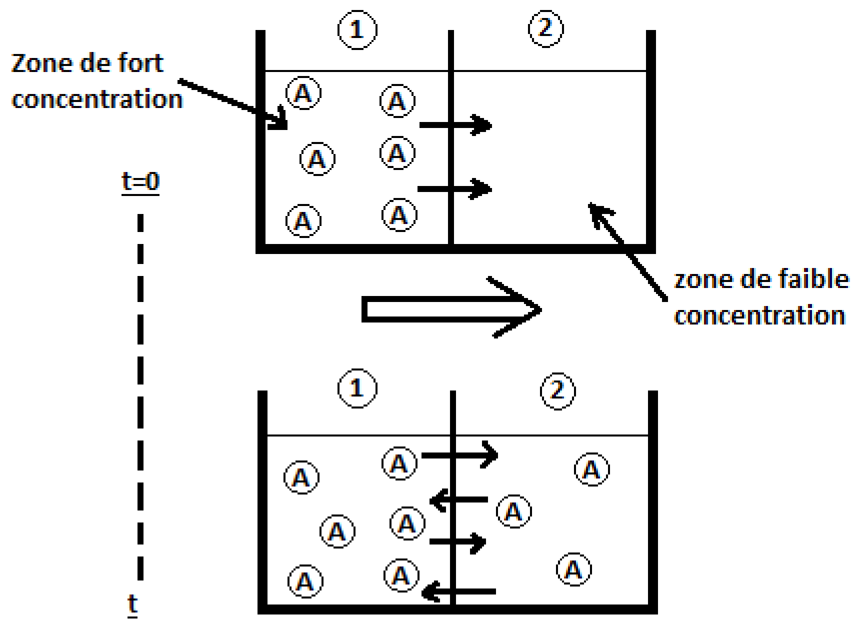
Transfert de matière par convection et par

Diffusion moléculaire

Définition : la diffusion est la migration d'une espèce d'un point de volume ou sa concentration est élevée vers un point de volume ou sa concentration est moins élevée : déplacement sous l'effet d'un gradient de concentration, sous intervention des forces extérieures. (Agitation, pression,…).

Convection : c'est le transport lié au mouvement d'ensemble du fluide (convection forcée-naturelle).

Vitesse et flux de diffusion :



Le flux : c'est la quantité de matière qui traverse une surface perpendiculairement pendant une unité de temps (1S).

C'est une grandeur vectorielle.

Unité : en Kg/s pour massique.

En mol/s pour molaire

Densité de flux :

C'est le flux de matière par unité de surface ($1m^2$)

$$densité\ de\ flux = \frac{Flux}{surface}$$

Unité : en $Kg/m^2.s$ pour massique

En $mol/m^2.s$ pour molaire

On a : flux de transfert de matière ≈ flux lié à la diffusion moléculaire + flux lié au mvt d'ensemble du fluide (convection)

1/ le flux de transfert massique "$\vec{n}_A$"

Flux de transfert massique → $\vec{n}_A = \vec{J}_A + \bar{C}_A\vec{V}$ ←flux lié au mouvement d'ensemble de fluide

↑ (convection)

Flux lié à la diffusion moléculaire

(Massique)

$\vec{V}$ est appelée vitesse massique moyenne ou vitesse de déplacement du barycentre massique

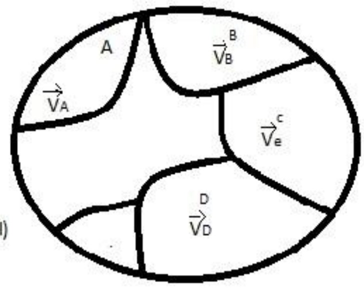
Soit le système suivant :

↗Vitesse de l'espè

Vitesse massique moyenne → $\vec{V} = \frac{\sum \bar{C}_i\vec{V}_i}{\sum \bar{C}_i}$

↘concentration massique

En volume de l'espèce i



(I)

Ou bien : $\vec{V} = \frac{\vec{C}_A \cdot \vec{V}_A + \vec{C}_B\vec{V}_B + \vec{C}_C\vec{V}_C + \cdots + \vec{C}_n \cdot \vec{V}_n}{\bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C + \cdots \bar{C}_n}$

$$\vec{V} = \frac{\bar{C}_A\vec{V}_A + \bar{C}_B\vec{V}_B + \bar{C}_C\vec{V}_C + \cdots + \bar{C}_n\vec{V}_A}{\sum \bar{C}_i}$$

$$\Longrightarrow \vec{V} = \frac{\bar{C}_A}{\sum \bar{C}_i} \cdot \overrightarrow{V_A} + \frac{\bar{C}_B}{\sum \bar{C}_i} \cdot \vec{V}_B + \cdots + \frac{\bar{C}_n}{\sum \bar{C}_i} \cdot \vec{V}_A$$

$$\longrightarrow = \sum_{i=1}^{n} \bar{x}_i \cdot \vec{V}_i \qquad \text{.....(II)}$$

Par ailleurs : ↗vitesse massique de diffusion

On a : $\vec{J}_A = \bar{C}_A \boxed{(\vec{V}_A - \vec{V})}$ →vitesse massique moyenne

↙ ↗vitesse de l'espèce A

Flux massique lié à la

Diffusion moléculaire

V_A : C'est la vitesse du constituant A par rapport à la vitesse massique ou molaire moyenne, appelée vitesse de diffusion. Elle représente le mouvement propre du constituant ; c'est un mouvement relatif qui est dû au gradient de potentiel chimique du constituant.

$\vec{V}_A - \vec{V}$: vitesse de diffusion du corps A pour rapport à $\vec{V}$

$\vec{V}_A$: désigne une vitesse absolue / un repère fixe

ou système de coordonnées fixes (qui peut être liée à une interface).

$\vec{V}$: vitesse massique ou moyenne.

<u>On a</u> : $\vec{n}_A = \vec{J}_A + \bar{C}_A\vec{V}$

$$\Rightarrow \vec{n}_A = \bar{C}_A\left(\vec{V}_A - \vec{V}\right) + \bar{C}_A\vec{V}$$

$$\Rightarrow \vec{n}_A = \bar{C}_A\vec{V}_A - \vec{C}_A\vec{V} + \bar{C}_A\vec{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{n}_A = \bar{C}_A \cdot \vec{V}_A}$$

Ou encore : $\vec{n}_A = \bar{C}_A\vec{V}_A + \bar{C}_A\vec{V} - \vec{C}_A \cdot \vec{V}$

$$\Rightarrow \vec{n}_A = \bar{C}_A\left(\vec{C}_A - \vec{V}\right) + \bar{C}_A\vec{V}$$

$$\Rightarrow \vec{n}_A = \bar{C}_A\left(\vec{V}_A - \vec{V}\right) + \bar{C}_A\left(\frac{\sum\bar{C}_i\vec{V}_i}{\sum\bar{C}_i}\right)$$

$$\Rightarrow \vec{n}_A = \bar{C}_A\left(\vec{V}_A - \vec{V}\right) + \frac{\bar{C}_A}{\sum\bar{C}_i} \cdot \sum\bar{C}_i\vec{V}_i$$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{n}_A = \vec{J}_A + \bar{x}_A\sum\vec{n}_i}$$

Pour le système précèdent :

$\vec{n}_A = \vec{J}_A + \bar{x}_A(\vec{n}_A + \vec{n}_B + \cdots + \vec{n}_n)$ (1)

$\vec{n}_B = \vec{J}_A + \bar{x}_B(\vec{n}_B + \vec{n}_B + \cdots + \vec{n}_n)$ (2)

.

.

.

$\vec{n}_n = \vec{J}_n + \bar{x}_n(\vec{n}_A + \vec{n}_B + \cdots + \vec{n}_n)$ (3)

(1)+(2)………………+(n) $\Leftrightarrow$

$$\vec{n}_A + \vec{n}_B + \cdots + \vec{n}_n = \left(\vec{J}_A + \vec{J}_B + \cdots + \vec{J}_n\right) + (\bar{x}_A + \bar{x}_B + \cdots + \bar{x}_n)(\vec{n}_A + \vec{n}_B + \cdots + \vec{n}_n)$$

$$\underline{\hspace{6cm}}$$

$$1^{//}$$

$$\Rightarrow (\vec{n}_A + \vec{n}_B + \cdots + \vec{n}_n) = \left(\vec{J}_A + \vec{J}_B + \cdots + \vec{J}_n\right) + (\vec{n}_A + \vec{n}_B + \cdots + \vec{n}_n)$$

$\Longrightarrow \vec{J}_A + \vec{J}_B + \cdots + \vec{J}_n = 0$

$\Longrightarrow \boxed{\sum \vec{J}_i = 0}$

La somme de tous les flux massique de diffusion est nulle.

<u>Le flux de transfert molaire</u> : $\vec{N}_A$

On a :

Flux molaire de transfert $\rightarrow \vec{N}_A = \vec{J}_A^* + \boxed{C_A - \vec{V}^*}$ $\leftarrow$Flux molaire lié à la convection

$\uparrow$

Flux molaire lié à la diffusion moléculaire

Avec $\vec{V}^*$: Vitesse molaire moyenne.

On a :

Vitesse molaire moyenne$\rightarrow \vec{V}^* = \frac{\sum C_i \vec{V}_i}{\sum C_i}$ $\leftarrow$ vitesse de l'espèce i

$\uparrow$ (III)

Concentration molaire en volume

$$\vec{V}^* = \frac{C_A\vec{V}_A + C_B\vec{V}_B + \cdots + C_n\vec{V}_n}{\sum C_i}$$

Avec $\sum C_i = C_A + C_B + \cdots + C_n$

$$\vec{V}^* = \underbrace{\frac{C_A}{\sum C_i}}_{x_A} \cdot \vec{V}_A + \underbrace{\frac{C_B}{\sum C_i}}_{x_B} \vec{V}_B + \underbrace{\frac{C_c}{\sum C_i}}_{x_C} \vec{V}_C + \cdots + \underbrace{\frac{C_n}{\sum C_i}}_{x_n} \vec{V}_n$$

$\vec{V}^* = x_A\vec{V}_A + x_B\vec{V}_B + \cdots + x_n \cdot \vec{V}_n$

$\vec{V}^* = \sum_{i=1}^{n} x_{i\vec{V}_i}$ (IV)

<u>Par ailleurs :</u>

$\nearrow$vitesse molaire de diffusion

Flux molaire lié à la $\leftarrow \vec{J}_A^* = C_A \boxed{(\vec{V}_A - \vec{V}^*)}$

Diffusion moléculaire $\swarrow$ $\searrow$vitesse molaire moyenne

Vitesse de l'espèce A

On a : $\vec{N}_A = \vec{J}_A^* + C_A \cdot \vec{V}^*$

$$\Longrightarrow \vec{N}_A = C_A\left(\vec{V}_A - \vec{V}^*\right) + C_A\vec{V}^*$$

$$\Longrightarrow \vec{N}_A = C_A \cdot \vec{V}_A \underbrace{- C_A \cdot \vec{V}^* + C_A \cdot \vec{V}^*}_{0}$$

$$\Longrightarrow \vec{N}_A = C_A \cdot \vec{V}_A \;.... \quad (V)$$

<u>Par ailleurs :</u>

$$\vec{N}_A = C_A \cdot \vec{V}_A - C_A \cdot \vec{V}^* + C_A \cdot \vec{V}^*$$

$$\Longrightarrow \vec{N}_A = C_A\left(\vec{V}_A - \vec{V}^*\right) + C_A\left(\frac{\sum C_i\vec{V}_i}{\sum C_i}\right)$$

$$\Longrightarrow \vec{N}_A = C_A\left(\vec{V}_A - \vec{V}^*\right) + \frac{C_A}{\sum C_i} \times \sum C_i\vec{V}_i.$$

$$\Longrightarrow \vec{N}_A = \vec{J}_A^* + x_A\sum\vec{N}_i \;.... \text{(VI)}$$

<u>Pour le système précèdent :</u>

$$\vec{N}_A = \vec{J}_A^* + x_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B + \cdots + \vec{N}_n) \qquad (1)$$

$$\vec{N}_B = \vec{J}_B^* + x_B(\vec{N}_A + \vec{N}_B + \cdots + \vec{N}_n \qquad (2)$$

.

.

$$\vec{N}_n = \vec{J}_n^* + x_n(\vec{N}_A + \vec{N}_B + \cdots + \vec{N}_n) \qquad (n)$$

(1)+(2)+…+(n) $\Longleftrightarrow \vec{N}_A + \vec{N}_B + \cdots + \vec{N}_n = \left(\vec{J}_A^* + \vec{J}_B^* + \cdots + \vec{J}_n^*\right) + \underbrace{(x_A + x_B + \cdots + x_n)}_{1} \times (\vec{N}_A + \vec{N}_B + \cdots + \vec{N}_n$

$$\Longleftrightarrow \vec{J}_A^* + \vec{J}_B^* + \cdots + \vec{J}_n^* = 0$$

$$\Longleftrightarrow \sum\vec{J}_i^* = 0$$

La somme de tous les flux molaire de diffusion est nulle.

Ainsi pour un système binaire : (A+B)

On a : $\vec{J}_A^* + \vec{J}_B^* = \vec{0} \Longrightarrow \vec{J}_A^* = -\vec{J}_B^*$

Ou encore : $\vec{J}_A + \vec{J}_B = \vec{0} \Longrightarrow \vec{J}_A = -\vec{J}_B$

Si l'un diffuse dans sens, l'autre se diffuse dans le sens inverse.

Loi de FICK :

Plaçons-nous dans un système unidirectionnel et considérons le flux de particules d'une centaine espèce. Les particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions, des électrons libres,… . Soit C(x, t) leur concentration spatio-temporelle exprimée en nombres de moles par unité de volume.

En présence d'un gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial n}$, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant le gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$J^* = -D\frac{\partial c}{\partial x}$ (Flux molaire)

Ou encore : $J = -D \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial x}$ (Flux massique)

En général :

$\vec{J}_i^* = -D\overrightarrow{grad}C_i$ $\vec{J}_i = -D\overrightarrow{grad}\bar{C}_i$ $\uparrow$	Loi de FICK
Indique la diminution De la concentration	formellement identique à loi de fournier pour l'écoulement pour l'écoulement de la chaleur : $q = -k\frac{dT}{dx}$

Dans le cas d'un binaire :

$\vec{J}_A^* = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{grad}C_A$; $\vec{J}_A = -D_{AB}\overrightarrow{grad}\bar{C}_A$

D_{AB} : Coefficient de diffusion de A dans B

Il est fonction de la température, de la pression, du binaire considéré et parfois de la concentration totale.

Dans le cas où la concentration totale est constante, la loi de Fick va s'écrire :

Si T et P sont constantes $\Longrightarrow C = Cte$ (gaz)

On a : $C_A = y_A \cdot C$ (Loi de Dalton)

D'où : $\vec{J}_A^* = -D_{AB}\overrightarrow{grad}C_A$

↙cte

$$\Longrightarrow \vec{J}_A^* = -D_{AB}\overrightarrow{grad}(y_A \cdot C)$$

$$\Longrightarrow \vec{J}_A^* = -D_{AB} \cdot C \cdot \overrightarrow{grad} y_A$$

$$\vec{J}_A^* = -D_{AB} \cdot C \cdot \overrightarrow{grad} y_A$$

<u>On a aussi</u> : $\bar{C}_A = \rho \bar{y}_A$

D'où : $\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{grad} \bar{C}_A$

↙cte

$$\Longrightarrow \vec{J}_A = -D_{AB} \overrightarrow{grad}(\rho y_A)$$

$$\Longrightarrow \vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \rho \cdot \overrightarrow{grad} \bar{y}_A$$

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \rho \cdot \overrightarrow{grad} \bar{y}_A$$

Soit le système binaire (A+B)

On a : $\vec{J}_A^* = -D_{AB} \overrightarrow{grad} C_A$ (1)

Et $\vec{J}_B^* = -D_{BA} \overrightarrow{grad} C_B$ (2)

<u>Or</u> : $C_B = C - C_A$

$$\Longrightarrow \vec{J}_B^* = -D_{BA} \cdot \overrightarrow{grad}(C - C_A)$$

$$\Longrightarrow \vec{J}_B^* = -D_{BA} \cdot \overrightarrow{grad} C + D_{BA} \cdot \overrightarrow{grad} C_A$$

//cte

$$\Longrightarrow \vec{J}_B^* = D_{BA} \cdot \overrightarrow{grad} C_A \qquad (2)$$

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

(1)+(2)=0 $\Longrightarrow -D_{AB} \cdot \overrightarrow{grad} C_A + D_{BA} \cdot \overrightarrow{grad} C_A = \vec{0}$

$$\Longrightarrow +D_{AB} \cdot \overrightarrow{grad} C_A = D_{BA} \cdot \overrightarrow{grad} C_A$$

$$\Longrightarrow D_{AB} = D_{BA} \qquad \text{(Gaz)}$$

<u>Coefficient de diffusion dans les gaz :</u>

$$D_G \sim \frac{T^{3/2}}{P \cdot \sigma M^{1/2}}$$

Ou : D_G : coefficient de diffusion dans le gaz

T : température (K)

P : Pression

M : Masse molaire

σ : Diamètre moléculaire

A T$_1$, P$_1$: $D_{G_1} \sim \frac{T_1^{3/2}}{P_1 \sigma M^{1/2}}$

A T$_2$, P$_2$: $D_{G_1} \sim \frac{T_2^{3/2}}{P_2 \sigma M^{1/2}}$

$\frac{D_{G_2}}{D_{G_1}} \Longrightarrow D_{G_2} = D_{G_1} (\frac{T_2}{T_1})^{3/2} \cdot (\frac{P_1}{P_2})$

<u>Coefficient de diffusion dans les liquides</u>

$\frac{D.T}{\mu} = C^{te}$

D'où : $\frac{D_1 \cdot T_1}{\mu_1} = \frac{D_2 \cdot T_2}{\mu_2} \Longrightarrow D_2 = D_1 \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1}$

Coefficient de diffusion d'un gaz est de l'ordre de : 10^{-4} ou 10^{-5} $m^2/_S$

Coefficient de diffusion d'un gaz dans l'eau est de l'ordre de 10^{-9} $m^2/_S$