

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Génie des Procédés

BROCHURE DE COURS DE TRANSFERT DE MATIERE

Unité d'enseignement : UEF 3.1.1

Destinée aux étudiants de 3^{ème} année LMD

Réalisée Par Dr **Mouna NACEF**

Avant propos

Cette brochure de cours est adressée aux étudiants inscrits en troisième année licence de la filière de génie des procédés. Afin d'aborder cette matière, les étudiants doivent avoir acquis suffisamment de connaissances en thermodynamique ; cinétique chimique et équations différentielles.

Ce cours a pour objectif de permettre aux étudiants d'acquérir des connaissances fondamentales relatives aux différents phénomènes de transfert de matière quelque soit le milieu considéré.

Intervenant dans tous les procédés de séparation et de réaction chimique ou biologique, cet enseignement a pour objet de donner les bases indispensables dans le domaine du transfert de matière avec ou sans réaction, en phase homogène ou dans des systèmes polyphasiques.

A l'issue de ce cours, les compétences acquises par l'étudiant lui permettront de :

- comprendre les mécanismes et le formalisme permettant la description du transfert de matière,*
- savoir écrire un bilan matière,*
- mettre en œuvre la méthodologie des bilans matière couplée à la description des phénomènes de transport de matière.*
- résoudre les équations différentielles issues du bilan matière pour le calcul des équipements.*

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 : MECANISME DE TRANSFERT DE LA MATIERE -----	1
1. Introduction-----	1
2. Transfert diffusif -----	1
2.1. La loi de Fick-----	1
2.2. Définition de la diffusion moléculaire-----	3
2.3. Notions de densité de flux de matière-----	4
2.4. Définition des vitesses moyennes molaire et massique -----	4
3. Transfert convectif -----	6
4. Transfert combiné : diffusion + convection -----	6
5. Conclusion-----	8
CHAPITRE 2 : Estimation des coefficients de diffusion -----	9
1. Introduction-----	9
2. Coefficients de diffusion (phase gazeuse, phase liquide)-----	9
2.1. Coefficients de diffusion en phase gazeuse-----	10
2.1.1. Relation de Chapman-Enskog (1952)-----	10
2.1.2. Relation de Wilke et Lee (1955) -----	11
2.1.3. Equation de Slattery (1958) -----	12
2.1.4. Equation de Gilliland (1934)-----	12
2.1.5. Relation de Fuller, Schettler et Giddings, dite FSG (1966)-----	13
2.1.6. Estimation du coefficient de diffusion des gaz à haute pression -----	14
2.2 Coefficients de diffusion en phase liquide -----	14
2.2.1. Equation de Wilke et Chang-----	15
2.2.2. Equation de Stokes-Einstein -----	15
2.2.3. Coefficient de diffusion dans les solutions concentrées-----	16
2.3. Coefficients de diffusion pour les systèmes gazeux multicomposants (Equation de Stefan Maxwell) -----	16
3. Ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans les différents milieux (gaz, liquides, solides) -----	17
4. Coefficients de diffusion dans les solides poreux -----	18
5. Notion de coefficients de diffusion effectifs -----	18
6. Conclusion-----	19
CHAPITRE 3 : Description du transfert de matière -----	20
1. Introduction-----	20
2. Bilan matière-Equation de continuité -----	20
3. Rappels sur les opérateurs gradients et divergence d'un vecteur-----	20
4. Bilan de la masse totale sur un élément de volume fixe -----	21
5. Bilan de la masse d'un constituant i sur un élément de volume fixe -----	22
6. Conditions aux limites et conditions initiales-----	24
7. Transfert diffusif en régime permanent-----	24

7.1. Diffusion d'un gaz à travers un film gazeux stagnant -----	26
7.2. Diffusion équimolaire-----	29
8. Transfert diffusif transitoire-----	32
9. Transfert diffusif avec réaction chimique hétérogène -----	33
9.1. Premier cas : réaction instantanée-----	33
9.2. Deuxième cas : réaction lente-----	37
10. Transfert diffusif avec réaction chimique homogène-----	38
11. Applications pour différentes géométries (plan, cylindre, sphère)-----	40
12. Conclusion -----	41
CHAPITRE 4 : Transfert de matière à une interface -----	42
1. Introduction-----	42
2. Coefficient de transfert de matière-----	42
3. Théorie du double film-----	46
4. Théorie de la pénétration -----	48
5. Théorie du renouvellement de l'interface -----	49
6. Notion d'analyse dimensionnelle-----	49
7. Théorème de π - Buckingham-----	50
8. Nombres sans dimensions relatifs au transfert de matière-----	51
9. Estimation des coefficients de transfert de matière (corrélations adimensionnelles)-----	52
10. Conclusion -----	52
REFERENCES -----	53
ANNEXES	

CHAPITRE 1 : Mécanisme de transfert de la matière

1. Introduction

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

2. Transfert diffusif

S'il existe une différence de concentration dans l'espace, par exemple entre deux compartiments séparés par une membrane perméable (laissant passer le solvant et le soluté) ; il va y avoir, au cours du temps, un déplacement de la matière, du compartiment concentré vers le moins concentré, figure 1.1. Ce transfert s'effectue, jusqu'à ce que l'équilibre en concentration soit atteint. Ce phénomène spontané est appelé diffusion.

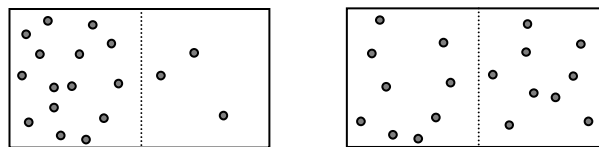


Figure 1.1. Diffusion du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré.

Si on considère un plan normal à la direction du gradient de concentration d'un réactif A quelconque, ou n'importe quel autre plan, il existe un flux de molécules A à travers ce plan.

Le mouvement de l'élément chimique, de la région à haute concentration vers la région à faible concentration, peut être observé en mettant un morceau de KMnO_4 (permanganate de potassium) dans l'eau. Le KMnO_4 commence à se dissoudre dans l'eau et près du cristal on voit une couleur bleue foncée qui devient claire en s'éloignant du cristal.

2.1. La loi de Fick

Si on place une petite quantité d'un liquide volatil au fond d'un tube à essai et qu'on le laisse en contact avec un courant d'air sec, comme illustré dans la figure 1.2, un profil de concentration linéaire est établi dans le tube à essai à l'état stationnaire lorsque le temps

tend vers l'infini et une évaporation continue du liquide prendra place. Ce phénomène, selon lequel, un transfert de matière est causé par une distribution non-uniforme de la concentration est appelé diffusion.

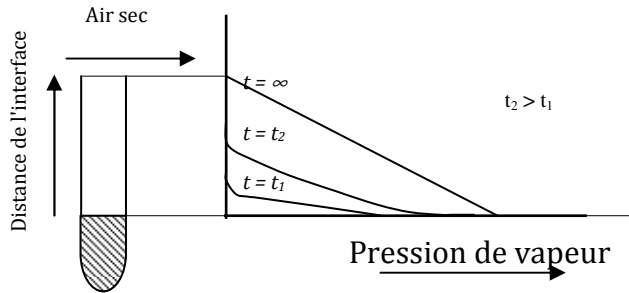


Figure 1.2. Diffusion d'une vapeur dans un gaz.

La diffusion peut être décrite par la loi empirique qui suit :

$$J_{Ay} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \qquad J_{Ay} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dy} \qquad (1.1)$$

L'indice A désigne l'espèce chimique qui se diffuse alors que y indique la direction dans laquelle le transport prend place. Dans ce cas, J_{Ay} est défini comme le flux molaire de l'espèce A par rapport à la vitesse moyenne, D_{AB} ; le coefficient de diffusion, C ; la concentration totale, x_A ; la fraction molaire de l'espèce A , C_A ; la concentration molaire de A .

Cette équation peut être exprimée soit en utilisant la fraction molaire ou la fraction massique comme suit :

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dy} \qquad j_{Ay} = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dy} \qquad (1.2)$$

j_{Ay} est défini comme étant le flux massique relatif à la vitesse moyenne, ρ ; la concentration massique totale, ω_A et ρ_A ; la fraction massique et la concentration massique de l'espèce A , respectivement.

C'est la première loi de Fick de diffusion (1855) à une seule dimension. Elle est valide pour n'importe quel mélange solide, liquide ou gazeux.

2.2. Définition de la diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est ainsi appelée car elle résulte de l'agitation thermique des molécules et se réalise à l'échelle moléculaire. La cinétique du phénomène est quantifiée par la diffusivité qu'on appelle également le coefficient de diffusion D .

Considérons une plaque de verre assez fine de superficie S et d'épaisseur Y . Supposons qu'initialement (pour $t < 0$), les deux faces horizontales de la plaque soient en contact avec l'air, qu'on suppose totalement insoluble dans le verre. Au temps ($t = 0$), l'air en dessous de la plaque est soudainement remplacé par de l'hélium pur, qui par contre est très soluble dans le verre. L'hélium pénètre doucement dans le verre en vertu de son mouvement moléculaire et en définitive apparaît de l'autre côté au dessus de la plaque de verre. Ce transport d'une molécule par rapport à une autre substance est la diffusion moléculaire. Etant donné que l'air du dessus est rapidement remplacé, il n'y aura pas d'accumulation de molécules d'hélium sur cette face, Figure 1.3.

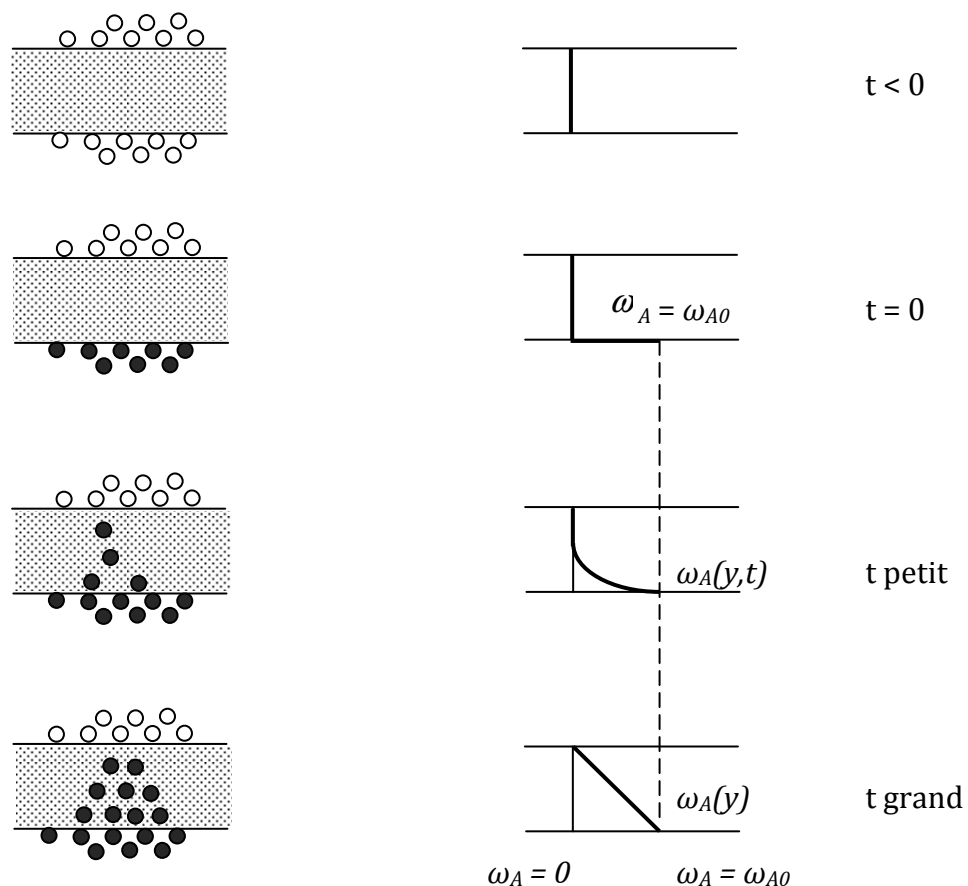


Figure 1.3. Progression de la diffusion de l'hélium (A) à travers le verre (B) et profil de concentration.

Dans ce système, l'hélium sera appelé espèce A et le verre espèce B . Les concentrations seront données par les fractions massiques ω_A et ω_B .

On dit qu'il existe un gradient de concentration de l'hélium dans la direction y .

Pour un temps $t < 0$, ω_A est partout égale à zéro.

Pour un temps $t > 0$, au niveau de la face inférieure, $y = 0$, la fraction massique de l'hélium est égale à ω_{A0} .

A mesure que le temps avance, le profil de la fraction massique se développe avec ω_{A0} au niveau inférieur de la plaque et $\omega_A = 0$ au niveau supérieur de celle-ci.

Comme indiqué sur la figure 1.3, le profil de concentration tend vers une ligne droite lorsque le temps devient grand.

2.3. Notions de densité de flux de matière

Le transport de matière est quantifié par un flux de matière (ou plus exactement une densité de flux de matière), J , qui représente la masse (ou le nombre de moles) qui passe à travers une unité de surface (perpendiculaire à la direction du transport) par unité de temps. Son unité est ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), figure 1.4.

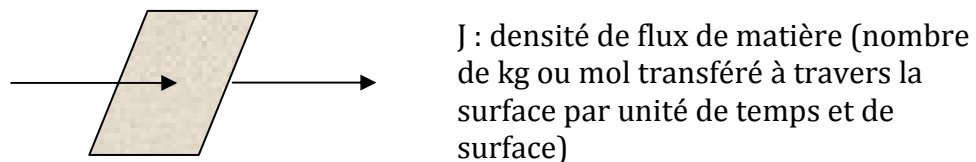


Figure 1.4. Schéma descriptif du flux de diffusion à travers un plan.

2.4. Définition des vitesses moyennes molaire et massique

a) La vitesse massique moyenne

Dans un mélange en diffusion les éléments sont en mouvement à des vitesses différentes. En supposant que v_i est la vitesse de l'élément i par rapport à un repère fixe. On définit la vitesse massique moyenne v pour un mélange de n constituants comme suit :

$$v = \frac{\sum_i (\rho_i v_i)}{\sum_i \rho_i} \quad (1.3)$$

$$v = \frac{1}{\rho} \sum_i (\rho_i v_i) \quad (1.4)$$

ρv est le débit de masse qui passe à travers une unité de surface placée perpendiculairement à la vitesse v .

b) La vitesse molaire moyenne

De la même façon, on pourrait définir la vitesse molaire moyenne comme suit :

$$v^* = \frac{\sum_i (c_i v_i)}{\sum_i c_i} \quad (1.5)$$

$c v$ est le débit des moles qui passent à travers une unité de surface perpendiculairement à la vitesse v^* .

Pour un système multicomposant, les relations du tableau ci-dessous sont valables.

Tableau 1.1. Notations pour les vitesses dans un système multicomposant.

v_A	Vitesse de l'espèce A par rapport à un repère fixe
$v = \sum_i (\omega_i v_i)$	Vitesse massique moyenne
$v^* = \sum_i (x_i v_i)$	Vitesse molaire moyenne
$v_A - v$	Vitesse de diffusion de l'espèce A par rapport à la vitesse massique moyenne
$v_A - v^*$	Vitesse de diffusion de l'espèce A par rapport à la vitesse molaire moyenne

c) Les flux

Le flux massique (molaire) de l'élément i représente la masse (nombre de moles) de l'élément i qui passe pendant une unité de temps à travers une surface perpendiculaire à la direction de diffusion).

Tableau 1.2. Expressions des différents flux massiques et molaires.

Flux massique	Formule	Unité
Par rapport à un repère fixe	$n_i = \rho_i v_i$	
Par rapport à la vitesse massique moyenne v	$j_i = \rho_i (v_i - v)$	[kg/(m ² s)]
Par rapport à la vitesse molaire moyenne v^*	$j_i^* = \rho_i (v_i - v^*)$	
Flux molaire		
Par rapport à un repère fixe	$N_i = c_i v_i$	
Par rapport à la vitesse massique moyenne v	$J_i = c_i (v_i - v)$	[mole/(m ² s)]
Par rapport à la vitesse molaire moyenne v^*	$J_i^* = c_i (v_i - v^*)$	

Le tableau 1.2. regroupe les différentes expressions des flux. Le mouvement peut être représenté par rapport à un repère fixe ou par rapport à la vitesse massique moyenne v ou bien par rapport à la vitesse molaire moyenne v^* .

Remarque

Lorsqu'il s'agit de transport de matière, on définit trois types de débits :

Le débit volumétrique est le volume par unité de temps; [$L s^{-1}$].

Le débit molaire est le nombre de moles par unité de temps; [$mol s^{-1}$].

Le débit massique est le nombre de grammes par unité de temps; [$kg s^{-1}$].

3. Transfert convectif

En plus du transport par mouvement moléculaire, la matière peut également être transportée par le mouvement de masse du fluide.

Un exemple typique de la contribution de la convection dans le transfert de matière en génie des procédés est le cas de la distillation. Dans l'opération de distillation binaire, par exemple, la condensation des mélanges de vapeurs et l'évaporation des solutions volatiles s'accompagne toujours d'une vitesse interfaciale, due à la condensation des vapeurs ou à l'évaporation des liquides. Bien que le transfert de matière dans de tels cas soit considérablement affecté par le flux de masse convectif, cet effet a longtemps été négligé par les ingénieurs.

4. Transfert combiné : diffusion + convection

Soit un mélange binaire où les molécules se déplacent par diffusion moléculaire : il en résulte, pour chaque constituant, un flux de masse, soit N_A et N_B ($mole/cm^2 s$). Si c_A et c_B sont les concentrations molaires ($mole/cm^3$) de A et B , respectivement, on peut définir pour chaque constituant une vitesse v tel que :

En plus du transport de la matière en vertu du mouvement des molécules, la matière peut être également transportée par le mouvement du fluide.

Soit un mélange binaire où les molécules se déplacent par diffusion moléculaire : il en résulte, pour chaque constituant, un flux de masse, soit N_A et N_B ($mole/cm^2 s$). Si c_A et c_B sont les concentrations molaires ($mole/cm^3$) de A et B , respectivement, on peut définir pour chaque constituant une vitesse tel que :

$$N_A = c_A v_A \quad N_B = c_B v_B \quad (1.6)$$

La diffusion s'accompagne d'un mouvement du fluide même en l'absence de tout gradient de pression/concentration. La vitesse molaire moyenne peut être écrite pour un système binaire :

$$v^* = x_A v_A + x_B v_B = 1/C (N_A + N_B) \quad (1.7)$$

x_A et x_B sont les fractions molaires de A et B . C est la concentration molaire totale.

$$C = c_A + c_B \quad (1.8)$$

On sait que si une solution dont la concentration de ses constituants est partout uniforme, aucun changement ne prend place, mais tant qu'il n'y a pas d'uniformité, la solution est spontanément ramenée à l'uniformité par la diffusion.

Ainsi le débit de déplacement du soluté d'un point à un autre doit dépendre du gradient de concentration sur cette distance.

Puisque

$$J_A^* = c_A (v_A - v^*) \quad (1.9)$$

$$J_A^* = c_A v_A - c_A \left(\frac{c_A v_A + c_B v_B}{C} \right) \quad (1.10)$$

$$J_A^* = N_A - x_A (N_A + N_B) \quad (1.11)$$

Donc,

$$N_A = J_A^* + x_A (N_A + N_B) \quad (1.12)$$

$$N_A = -D_{AB} \nabla C_A + x_A (N_A + N_B) \quad (1.13)$$

Cette équation montre que le flux N_A , relatif à un repère fixe, est la résultante de deux vecteurs :

- $x_A (N_A + N_B)$ est le flux de convection de A dû au mouvement du fluide.
- $-D_{AB} \nabla C_A$ est le flux de A résultant d'une diffusion moléculaire.

Pour l'élément B on a :

$$N_B = -D_{BA} \nabla C_B + x_B (N_A + N_B) \quad (1.14)$$

La somme N_A et N_B donne :

$$-D_{AB}\nabla C_A - D_{BA}\nabla C_B = 0 \quad (1.15)$$

Et

$$J_A^* + J_B^* = 0 \quad (1.16)$$

Tableau 1.3. Formes équivalentes de la première loi de Fick (cas d'une diffusion binaire).

Flux	Gradient	Première loi de Fick
N_A	∇x_A	$N_A = -CD_{AB}\nabla x_A + x_A(N_A + N_B)$
n_A	$\nabla \omega_A$	$n_A = -\rho D_{AB}\nabla \omega_A + \omega_A(n_A + n_B)$
J_A^*	∇x_A	$J_A^* = -CD_{AB}\nabla x_A$
\dot{j}_A^*	$\nabla \omega_A$	$\dot{j}_A^* = -\rho D_{AB}\nabla \omega_A$
$\rho(v_A - v_B)$	$\nabla \omega_A$	$\rho(v_A - v_B) = -\left[\frac{\rho D_{AB}}{\omega_A \omega_B}\right] \nabla \omega_A$
$C(v_A - v_B)$	∇x_A	$C(v_A - v_B) = -\left[\frac{CD_{AB}}{x_A x_B}\right] \nabla x_A$

5. Conclusion

La loi de Fick est la principale équation qui est en rapport avec le transport de la matière d'un milieu à un autre. Elle peut s'écrire sous plusieurs formes.

CHAPITRE 2 : Estimation des coefficients de diffusion

1. Introduction

Le coefficient de diffusion peut être déterminé en utilisant des appareillages plus ou moins sophistiqués. Pour plus de détails consulter le livre en référence [4].

Le coefficient de diffusion D_{AB} est une propriété du système dépendant de la température, de la pression et de la nature des constituants. Le coefficient de diffusion des gaz à faible densité est pratiquement indépendant de la concentration, il augmente avec la température et est inversement proportionnel à la pression totale. Par contre pour les liquides et solides, le coefficient de diffusion dépend fortement de la concentration. Une liste non exhaustive des coefficients de diffusion pour des mélanges binaires est donnée à titre d'exemple dans le tableau ci-dessous.

Tableau.2.1. Coefficient de diffusion dans l'air de quelques composés chimiques.

Composé chimique	Température (°C)	D_{AB} (cm ² /s)
Ammoniac	0	0,216
	25	0,28
Benzène	0	0,077
	25	0,088
Dioxyde de carbone	0	0,138
	25	0,164
Chloroforme	0	0,091
Acide formique	25	0,159
Hydrogène	0	0,611
	25	0,410
Méthane	0	0,16
Azote	0	0,13
	0	0,178
Oxygène	25	0,206
Toluène	30	0,088
Eau	0	0,220
	25	0,256

2. Coefficients de diffusion (phase gazeuse, phase liquide)

Les valeurs des coefficients de diffusion tabulées dans les différentes références sont limitées car celles-ci donnent en général, la valeur du coefficient de diffusion à 25 °C d'un composé chimique par rapport à l'air. Très peu de données sont disponibles sur le coefficient de diffusion d'autres paires de gaz dans d'autres conditions de pression et de

température. A partir de cette constatation, des chercheurs ont, depuis plusieurs décennies, tenté d'estimer le coefficient de diffusion à partir des propriétés physicochimiques des composés en diffusion.

2.1. Coefficients de diffusion en phase gazeuse

Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'estimation de D_{AB} à basse pression pour un système binaire gazeux. Celles-ci sont en général de la forme de l'équation (2.1) qui découlent de la théorie cinétique des gaz.

2.1.1. Relation de Chapman-Enskog (1952)

L'expression du coefficient de diffusion, dans ce cas également, découle de la théorie cinétique des gaz. Il est donné par l'équation de Chapman Enskog :

$$CD_{AB} = 2,2646.10^{-5} \frac{\left(T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right)^{0.5}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (2.1)$$

Avec :

D_{AB} [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$],

M_A, M_B : masses molaires [g/mol] de A et B, respectivement,

T: température thermodynamique [K],

K: constante de Boltzmann $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$,

C : Concentration totale du mélange [mol/cm^3],

σ_{AB} : Le diamètre de collision effectif (\AA) c'est un facteur dépendant de la structure de la molécule. Il est donné par la relation ci-dessous.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (2.2)$$

Ω_{DAB} : C'est une valeur adimensionnelle qui découle de la fonction d'intégral de collision, il est tabulé comme fonction de KT/ε_{AB} . Cette valeur peut être obtenue du tableau.A.1.

La valeur de Ω_{DAB} peut être, également, calculée par des approximations analytiques tels que la relation de Neufeld *et al.* (1972) :

$$\Omega_{DAB} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} \quad (2.3)$$

Où : $T^* = KT/\varepsilon_{AB}$, avec K la constante de Boltzmann.

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B)^{0.5} \quad (2.4)$$

Les paramètres de Lennard-Jones σ_{AB} et ε_{AB} peuvent être estimés pour les éléments non polaires et pour les molécules qui ne réagissent pas après collision à partir du tableau.A.2.

Pour les gaz parfaits on a : $C = P/RT$, avec $R=82,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{K}$, et P : pression totale du gaz [atm]. L'équation (2.1) deviendra :

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\left(T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5} \right)}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (2.5)$$

L'équation (2.5) est développée pour les mélanges de gaz dilués et constitués de molécules non polaires, sphériques et monoatomiques. Cette équation donne de bons résultats sur un large intervalle de températures et prévoit des valeurs approximatives de D_{AB} très utiles.

Les valeurs de D_{AB} estimées à partir de l'équation de Chapman sont, en général, en accord avec l'expérimental avec 5 à 10% d'écart seulement. Dans de très peu de cas, cet écart peut aller jusqu'à 20 %.

2.1.2. Relation de Wilke et Lee (1955)

Cette relation est, elle aussi, déduite de la théorie cinétique des gaz. Elle s'écrit comme suit :

$$D_{AB} = \frac{\left[3,03 - \left(0,98 / M_{AB}^{1/2} \right) \right] 10^{-3} T^{3/2}}{P M_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (2.6)$$

Le paramètre σ_{AB} est donné par l'équation (2.7) où pour chaque composant on utilise :

$$\sigma = 1,18 (V_b)^{1/3} \quad (2.7)$$

Avec V_b le volume molaire du liquide à la température normale d'ébullition.

$$M_{AB} = 2 \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.8)$$

Ω_{DAB} est déterminé à partir de l'équation de Neufeld *et al.* avec;

$$\varepsilon/K = 1,15 T_b \quad (2.9)$$

T_b est la température normale d'ébullition.

Cette équation ne peut pas être utilisée pour l'hélium et l'hydrogène.

2.1.3. Equation de Slattery (1958)

A basse pression, une équation est développée pour estimer le coefficient de diffusion D_{AB} , elle est notée **équation de Slattery**.

$$\frac{PD_{AB}}{(P_{CA}P_{CB})^{1/3} (T_{CA}T_{CB})^{5/12} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}} = a \left[\frac{T}{(T_{CA}T_{CB})^{1/2}} \right]^b \quad (2.10)$$

Avec : D_{AB} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], P : [atm], T : [K], M : [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Pour les paires de gaz non polaires $a = 2,745 \cdot 10^{-4}$ et $b = 1,823$. (Cette équation ne peut pas être utilisée pour le cas de l'hélium et de l'hydrogène).

Cette équation s'applique si l'un des constituants est l'eau et l'autre un gaz non polaire avec $a = 3,64 \cdot 10^{-4}$ et $b = 2,334$.

L'équation de Slattery est en accord avec les résultats expérimentaux à pression atmosphérique avec un écart moyen par rapport aux données expérimentales d'environ 8 %.

2.1.4. Equation de Gilliland (1934)

Gilliland a développé une équation empirique en admettant que les diamètres de collision sont proportionnels à la racine cubique des volumes molaires à la température normale d'ébullition.

$$D_{AB} = 0,0043 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P[V_A^{1/3} + V_B^{1/3}]^2} \quad (2.11)$$

Avec, D_{AB} [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], P : [atm], T : [K], V : volume molaire moléculaire [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$],
 M_A et M_B : [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$].

A partir de cette équation on peut déduire une équation approximative pour le calcul du coefficient de diffusion à T_2 et P_2 si ce dernier est connu à T_1 et P_1 :

$$(D_{AB})_{T_2, P_2} = (D_{AB})_{T_1, P_1} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{P_1}{P_2} \quad (2.12)$$

Avec : P : [atm], T : [K].

2.1.5. Relation de Fuller, Schettler et Giddings, dite FSG (1966)

Une autre approche empirique pour l'estimation du coefficient de diffusion des gaz dans l'air est appelée la méthode FSG. Elle sera utilisée pour des pressions allant jusqu'à 10 atm (et même plus). Elle est donnée par la relation de Fuller, Schettler et Giddings.

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right]^2} \quad (2.13)$$

Avec : D_{AB} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], P : [atm], T : [K].

M_A et M_B sont les masses molaires du gaz et de l'air, respectivement [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]. La masse molaire de l'air étant égale à $28,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les valeurs de V_A et V_B sont les volumes molaires du gaz et de l'air (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), respectivement.

L'estimation du volume molaire de gaz spécifiques nécessiterait des données sur la structure atomique. Le tableau suivant donne les valeurs des volumes atomiques permettant de calculer le volume molaire de nombreux composés organiques en faisant la somme des volumes de diffusion atomiques.

Tableau.2.2. Volume de diffusion atomique et volume de diffusion moléculaire de quelques composés.

C	16,5	H	1,98	O	5,48	N	5,69	Cl	19,5
S	17,0	H₂	7,07	D₂	6,70	He	2,88	N₂	17,9
O₂	16,6	Air	20,1	Ar	16,1	Kr	22,8	Xe	37,9
CO	18,9	CO₂	26,9	N₂O	35,9	NH₃	14,9	H₂O	12,7
CCl₂F₂	114,8	SF₆	69,7	Cl₂	37,7	Br₂	67,2	SO₂	41,1

Source : E.N. Fuller, P.D. Shettler, J.C. Giddings, Ind. Eng. Chem., 58(5), 19 (1966).

L'équation de FSG donne une bonne estimation du coefficient de diffusion et a été développée en minimisant l'erreur entre le coefficient de diffusion prédit et celui mesuré pour un grand nombre de gaz.

Cette méthode est plus adéquate pour les gaz non polaires à basse température jusqu'à des températures modérées. En plus, elle donne une estimation du coefficient de diffusion très proche de celui qui est mesuré avec une erreur de $\pm 5\%$ pour les alcanes, cétones et les composés aromatiques.

2.1.6. Estimation du coefficient de diffusion des gaz à haute pression

A haute pression, D_{AB} ne varie plus avec l'inverse de la pression, et peu d'informations sont disponibles à propos de la relation entre D_{AB} et la pression. Néanmoins, Takahashi *et al.* (1974) a proposé la méthode suivante qui est satisfaisante au regard des données limitées disponibles. Sa corrélation est :

$$\frac{PD_{AB}}{(PD_{AB})_0} = f(P_r, T_r) \quad (2.14)$$

En d'autres termes, l'ordonnée est le rapport du produit (pression \times coefficient de diffusion) à la pression P et la température T , par le produit (pression \times coefficient de diffusion) à la même température mais à faible pression. Ce rapport est tracé en fonction de la pression réduite $P_r = P/P_c$ et la température réduite $T_r = T/T_c$.

En l'absence de toute autre information, il est suggéré pour estimer D_{AB} d'utiliser la figure A.3 si P_c et T_c sont connus.

Pour un mélange binaire, ces valeurs sont remplacées par des valeurs pseudo-critiques :

$$P'_c = \sum (x_i P_{ci}) \quad (2.15)$$

$$T'_c = \sum (x_i T_{ci}) \quad (2.16)$$

2.2 Coefficients de diffusion en phase liquide

L'unité du coefficient de diffusion dans les liquides est la même que celle du coefficient de diffusion dans les gaz. Cependant, le coefficient de diffusion dans les liquides varie appréciablement avec la concentration et son estimation n'est pas aussi précise que celles des gaz. Les deux équations qui suivent seront utilisées lorsqu'on a affaire à des solutions diluées.

2.2.1. Equation de Wilke et Chang

Pour les solutions diluées, on recommande la corrélation de Wilke et Chang qui est la formule la plus utilisée :

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(\Phi M_B)^{0,5}}{\mu V_A^{0,6}} \quad (2.17)$$

Où : D_{AB} : coefficient de diffusion [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], T : [K], M_B : masse molaire du solvant [g/mol], V_A : volume molaire du soluté au point normal d'ébullition [mol/cm^3], μ : viscosité du solvant en CPoise ($10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Φ : facteur d'association du solvant (sans unité).

Wilke et Chang ont proposé que Φ vaut 2,6 pour l'eau comme solvant; 1,9 pour le méthanol; 1,5 pour l'éthanol et 1,0 pour les solvants non associés tels que le benzène, éther, heptane.

2.2.2. Equation de Stokes-Einstein

La base théorique de l'estimation du coefficient de diffusion dans l'eau est l'équation de Stokes -Einstein, elle est de la forme suivante :

$$D_{AB} = \frac{KT}{6\pi\mu r} \text{ ou } \frac{KT}{f} \quad (2.18)$$

Où : K : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ou $1,38 \cdot 10^{-16} \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$), μ : la viscosité dynamique ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$), r : le rayon moléculaire (m), f : Coefficient de frottement.

Cette équation s'applique bien au phénomène de diffusion dans le cas d'un large nombre de molécules sphériques dans des solvants de petites masses moléculaires. Elle est également applicable dans le cas de molécules en suspension.

Cette équation, comme celle de Wilke et Chang, est limitée aux solutions infiniment diluées.

De plus, l'équation de Stokes-Einstein est limitée au cas où la taille du soluté est beaucoup plus grande que celle du solvant, la corrélation de Wilke et Chang est applicable dans le cas où le solvant et soluté ont des tailles similaires.

2.2.3. Coefficient de diffusion dans les solutions concentrées

Des corrélations ont été trouvées pour le calcul du coefficients de diffusion dans les solutions concentrées, elles sont de la forme:

$$D_{AB} = \alpha \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \right) \quad (2.19)$$

- **Equation de Vignes :**

$$D_{AB} = \left((D_{AB}^0)^{x_A} (D_{BA}^0)^{x_B} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \right) \quad (2.20)$$

Avec :

x_A : fraction molaire de A dans le mélange (A,B).

x_B : fraction molaire de B dans le mélange (A,B).

D_{AB}^0 : coefficient de diffusion de A dans B à dilution infinie.

D_{BA}^0 : coefficient de diffusion de B dans A à dilution infinie.

γ : coefficient d'activité.

$(D_{AB}^0)^{x_A} (D_{BA}^0)^{x_B}$ est la moyenne géométrique des coefficients de diffusion à dilution infinie.

D_{AB}^0 et D_{BA}^0 peuvent être calculés en utilisant l'équation de Wilke et Chang ou celle de Stokes-Einstein, par exemple.

- **Equation de Darken , Hartley et Crank**

Une autre variante de l'équation de Vignes utilisera la moyenne arithmétique des coefficients de diffusion au lieu de la moyenne géométrique à dilution infinie.

$$D_{AB} = (x_A (D_{AB}^0) + x_B (D_{BA}^0)) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_A} \right) \quad (2.21)$$

2.3. Coefficients de diffusion pour les systèmes gazeux multicomposants (Equation de Stefan Maxwell)

Il existe une importante différence entre la diffusion dans un mélange binaire et dans un mélange multicomposant. Dans un mélange binaire, le mouvement de l'espèce A est toujours proportionnel (en valeur absolue) au gradient de concentration de l'espèce A. Lorsqu'il s'agit d'une diffusion où interviennent plusieurs composants dans un mélange, d'autres situations intéressantes peuvent émerger :

(i) la diffusion inversée, dans laquelle une espèce diffuse dans le sens contraire de son propre gradient de concentration,

(ii) la diffusion osmotique, dans laquelle une espèce diffuse même si son gradient de concentration est nul,

(iii) barrière de diffusion, lorsqu'une espèce ne diffuse pas même si son gradient de concentration est non nul.

Pour la diffusion dans un mélange gazeux multicomposant à basse densité, il a été démontré avec une très bonne approximation que :

$$\nabla x_i = - \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) = - \sum_{j=1}^n \frac{1}{c D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) \text{ avec } i = 1, 2, \dots, n \quad (2.22)$$

Cette équation est connue par l'équation de Maxwell-Stefan, car c'est Maxwell qui l'a suggéré à partir d'un système binaire en se basant sur la théorie cinétique des gaz (1868) et Stefan (1872) l'a généralisé pour décrire la diffusion dans un mélange de gaz avec n composants.

Pour les gaz denses, les liquides et les polymères, il a été démontré que l'équation de Stefan-Maxwell reste valide.

3. Ordre de grandeur des coefficients de diffusion dans les différents milieux (gaz, liquides, solides)

Généralement la diffusivité augmente avec la température. Cependant, alors que le coefficient de diffusion des gaz est pratiquement indépendant de la composition mais varie avec la pression, il est essentiellement dépendant de la concentration dans le cas des liquides et des solides; Tableaux.2.3 et 2.4.

Tableau.2.3. Coefficient de diffusion de quelques systèmes.

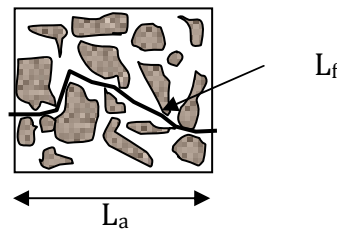
Différents milieux / Température (K)	Gaz sous 1 atm	Liquides	Solides
Coefficient de diffusion D (m ² .s ⁻¹)	H ₂ dans H ₂ / 273	NaCl dans l'eau / 298	Al dans Cu / 298
	12,85.10 ⁻⁵	1,9.10 ⁻⁹	5,5.10 ⁻¹⁴
	H ₂ O dans l'air / 273	KCl dans l'eau / 298	He dans SiO ₂ /293
	2,19.10 ⁻⁵	1,87 .10 ⁻⁹	5,5.10 ⁻¹⁴
	O ₂ dans l'air / 273	Sucre dans l'eau/298	H ₂ dans Ni / 298
	1,78.10 ⁻⁵	0,52.10 ⁻⁹	1,30. 10 ⁻³⁰

Tableau.2.4. Ordre de grandeur du coefficient de diffusion dans les différents milieux.

Milieu	Gaz	Liquides	Polymères et verres	Solides
$D_{AB} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-30}$

4. Coefficients de diffusion dans les solides poreux

Un milieu poreux, figure 2.1, est caractérisé par le volume des pores ε_T qui est différent du volume total mais également par la tortuosité des pores τ .

**Figure 2.1.** Vue en coupe d'un milieu poreux.

5. Notion de coefficients de diffusion effectifs

La diffusion dans le milieu poreux fait intervenir une nouvelle notion qui est celle du coefficient de diffusion effectif qui prend en compte les spécificités de ce milieu.

$$D_{eff} = fD = \frac{D\varepsilon_T}{\tau} \quad (2.23)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion dans les gaz ou liquides remplissant les pores [m^2s^{-1}].

f : facteur qui traduit la gêne aux déplacements moléculaires dans le milieu poreux. Il est appelé facteur d'impédance et dépend de la viscosité du fluide mais surtout de la géométrie de l'espace poral par la tortuosité.

ε_T : porosité totale disponible pour le transport (volume des pores/volume du milieu 'adimensionnelle').

τ : tortuosité 'adimensionnelle' est une fonction du rapport entre la longueur du chemin réel de diffusion (L_f) et la longueur du chemin apparent de diffusion (L_a) :

$$\tau = \left(\frac{L_f}{L_a} \right)^n \quad (2.24)$$

Il est fréquent de considérer que la tortuosité est simplement donnée par le rapport L_f/L_a ou par son carré. Plusieurs valeurs de l'exposant n ont été proposées ($n=2, 3/2, 4/3$).

6. Conclusion

Ce chapitre permet d'estimer le coefficient de diffusion dans les différents milieux avec, dans la plupart des cas, une bonne approximation.

CHAPITRE 3 : Description du transfert de matière

1. Introduction

L'étude des transports de la matière dans un milieu quelconque nécessite la compréhension des mécanismes permettant la description du transfert de matière. L'écriture du bilan matière est la première étape de cette compréhension. La résolution des équations différentielles issues du bilan matière permet en premier lieu le calcul des équipements.

2. Bilan matière-Equation de continuité

Dans le chapitre précédent, nous avons donné plusieurs définitions du flux de masse. Par simplicité, nous utiliserons le flux molaire par rapport à un repère fixe N_i pour un mélange binaire. Nous prendrons pour référence la direction Z , ainsi :

$$N_{AZ} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + y_A(N_{AZ} + N_{BZ}) \quad (3.1)$$

Flux combiné = Flux moléculaire + flux convectif

Cette équation décrit la diffusion de l'élément A gouvernée par la diffusion moléculaire et convective et peut être résolue par des méthodes de raisonnement physiques ou chimiques.

3. Rappels sur les opérateurs gradients et divergence d'un vecteur

On donne les expressions suivantes des opérateurs mathématiques **gradient et divergence** en coordonnées scalaires dans un espace à trois dimensions. Tous ces opérateurs sont construits à partir de l'opérateur fondamental **Nabla** : $\vec{\nabla}$

En mathématiques, le gradient est un vecteur représentant la variation d'une fonction par rapport à la variation de ses différents paramètres. En physique et en analyse vectorielle, le gradient est une grandeur vectorielle indiquant la façon dont une grandeur physique varie dans l'espace.

$$\text{Gradient : } \vec{\nabla}f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial f}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

L'opérateur divergence est un opérateur différentiel linéaire de degré 1.

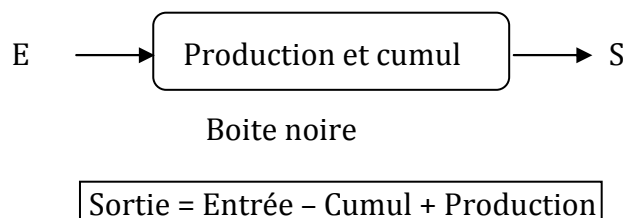
En coordonnées cartésiennes, la divergence d'un champ de vecteurs $\vec{A} = \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{bmatrix}$ a

pour expression :

$$\text{Divergence : } \vec{\nabla}A = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \quad (3.3)$$

4. Bilan de la masse totale sur un élément de volume fixe

Considérons une boîte noire qui représente un équipement de chimie industrielle. Le bilan de masse totale sur un élément de volume de cet équipement considère que la masse totale qui entre est égale à la masse totale qui sort de cet élément de volume. Etant donné que les équipements chimiques impliquent des réactions chimiques qui sont responsables de la production ou consommation d'une espèce chimique dans le volume considéré mais aussi d'un cumul de ces dernières dans le même élément de volume, on a le bilan matière total suivant :



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

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

$$(\nabla \rho v) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (3.4)$$

5. Bilan de la masse d'un constituant i sur un élément de volume fixe

Considérons un volume élémentaire de dimensions Δx , Δy , Δz , figure 3.1. En appliquant le bilan matière pour le constituant A on peut définir les débits massiques entrant et sortant de cet élément de volume à travers ses différentes faces :

Débit massique de A dans la direction x :

- position x (entrée) : $(n_{Ax})_x \Delta y \Delta z$, ce qui correspond à : $M_A (N_{Ax})_x \Delta y \Delta z$.
- position $x + \Delta x$ (sortie) : $(n_{Ax})_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z$, ce qui correspond à : $M_A (N_{Ax})_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z$.

Avec M_A la masse moléculaire de l'élément A et (N_{Ax}) est le flux dans la direction x et $(N_{Ax})_x$ sa valeur au point x .

Débit massique de A dans la direction y :

- position y (entrée) : $(n_{Ay})_y \Delta x \Delta z$, ce qui correspond à : $M_A (N_{Ay})_y \Delta x \Delta z$.
- position $y + \Delta y$ (sortie) : $(n_{Ay})_{y+\Delta y} \Delta x \Delta z$, ce qui correspond à : $M_A (N_{Ay})_{y+\Delta y} \Delta x \Delta z$.

Débit massique de A dans la direction z :

- position z (entrée) : $(n_{Az})_z \Delta x \Delta y$, ce qui correspond à : $M_A (N_{Az})_z \Delta x \Delta y$.
- position $z + \Delta z$ (sortie) : $(n_{Az})_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y$, ce qui correspond à : $M_A (N_{Az})_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y$.

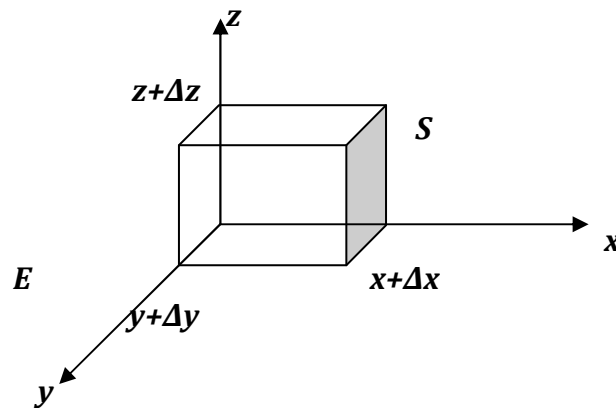


Figure 3.1. Élément de volume de dimensions Δx , Δy , Δz .

Ainsi, le débit de masse de l'élément A entrant dans l'élément de volume à travers les trois faces est :

$$(n_{Ax})_x \Delta y \Delta z + (n_{Ay})_y \Delta x \Delta z + (n_{Az})_z \Delta x \Delta y.$$

Le débit de masse de l'élément A sortant de l'élément de volume à travers les trois faces est :

$$(n_{Ax})_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z + (n_{Ay})_{y+\Delta y} \Delta x \Delta z + (n_{Az})_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y.$$

Etant donné que la masse totale de A dans ce volume est $\rho_A \Delta x \Delta y \Delta z$, l'expression du débit d'accumulation sera écrite comme suit :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.5)$$

La production de A dans l'élément de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$ peut se faire par réaction chimique, celle-ci peut alors prendre place selon deux mécanismes différents :

a) Réaction homogène où le taux de réaction peut être écrit comme suit :

$$R_A = K_n (C_A)^n \quad (3.6)$$

b) Réaction hétérogène où la vitesse de la réaction sur la surface du catalyseur peut être exprimée par une relation de la forme :

$$N_{AZ / surface} = K''_n (C_A)^n / surface \quad (3.7)$$

Avec dans les deux cas :

R_A : taux de réaction (moles.cm⁻³.s⁻¹),

K : constante de la réaction (s⁻¹, si la réaction est d'ordre 1),

C_A : concentration de A (mol.cm⁻³),

n : exposant indiquant l'ordre de la réaction,

N_{AZ} : Flux molaire combiné (moles.cm⁻².s⁻¹),

K''_n : Constante de la réaction basée sur la surface de réaction.

Prenons le cas où A est produit par réaction chimique homogène selon un taux de réaction R_A alors le débit de production de A est :

$$M_A R_A \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.8)$$

Le bilan matière de A dans ce volume élémentaire est :

$$[(n_{Ax})_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z - (n_{Ax})_x \Delta y \Delta z + (n_{Ay})_{y+\Delta y} z - (n_{Ay})_y \Delta x \Delta z + (n_{Az})_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y - (n_{Az})_z \Delta x \Delta y] + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z = M_A R_A \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.9)$$

En divisant par $(\Delta x \Delta y \Delta z)$ et en prenant la limite lorsque les trois dimensions tendent vers zéro, on obtient :

$$\left[\frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right] + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = M_A R_A \quad (3.10)$$

$$(\nabla n_A) + \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = M_A R_A \quad (3.11)$$

En divisant l'équation (3.11) par M_A , on trouve :

$$(\nabla N_A) + \frac{\partial C_A}{\partial t} = R_A \quad (3.12)$$

6. Conditions aux limites et conditions initiales

Afin de résoudre les équations de continuité, la concentration à la surface ou le flux massique à la surface doivent être spécifiés. Dans ce cas les conditions aux limites peuvent être de l'une des formes suivantes :

- $N_{AZ} = N_{A0}$.
- N_{AZ} / N_{BZ} est donné.
- $N_{BZ} = 0$ (B ne se diffusant pas) .

7. Transfert diffusif en régime permanent

En régime permanent, les concentrations de l'espèce A et B ne dépendent pas du temps. Ainsi, les termes de production et de cumul sont nuls.

L'équation (3.11) devient :

$$\left[\frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right] = 0 \quad \text{ou} \quad \nabla n_A = 0 \quad (3.13)$$

Et l'équation (3.12) devient :

$$\left[\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right] = 0 \quad \text{ou} \quad \nabla N_A = 0 \quad (3.14)$$

En remplaçant par l'équation de Fick ; équation (3.1), en supposant que A est un soluté qui se diffuse à travers B alors que B est stationnaire alors $N_{Bz} = 0$, on obtient :

$$N_{Az} = -D_{AB} \nabla C_A \quad (3.15)$$

Il est fréquent de supposer que la concentration totale est constante et que la fraction molaire ; x_A est très petite, ainsi le terme du flux global est éliminé de l'équation de Fick.

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

a) Pour un mur plan d'épaisseur $z_2 - z_1$;

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{C_{A2} - C_{A1}}{z_2 - z_1} \quad (3.16)$$

b) Pour un cylindre creux de rayon intérieur r_1 et extérieur r_2 et une longueur L avec une diffusion dans la direction radiale ;

$$N_{Ar} = -2\pi L D_{AB} \frac{C_{A2} - C_{A1}}{\ln(r_2/r_1)} \quad (3.17)$$

c) Pour une sphère creuse de rayon intérieur r_1 et extérieur r_2 avec une diffusion dans la direction radiale ;

$$N_{Ar} = -4\pi r_1 r_2 D_{AB} \frac{C_{A2} - C_{A1}}{r_2 - r_1} \quad (3.18)$$

Pour l'étude du phénomène de transport de la matière pour un mélange binaire (A,B) on procède de la manière suivante :

- Spécification du problème,
- Emettre des suppositions et expliciter des simplifications mathématiques par rapport aux suppositions émises,
- Ecrire l'équation de continuité,
- Simplifier l'équation de continuité en se servant des suppositions émises,

- On obtient par conséquent, le flux de l'espèce en considération en fonction du gradient de concentration,
- Remplacer le flux par l'expression (gradient de concentration) dans l'équation de continuité,
- Résoudre l'équation différentielle,
- Utiliser les conditions aux limites pour les constantes d'intégration,
- Obtenir le modèle représentant la variation de la concentration ou sa distribution en fonction de la direction considérée.

Les deux problèmes simples à étudier sont :

- La diffusion d'un élément A à travers un autre élément B immobile,
- La contre diffusion équimolaire.

7.1. Diffusion d'un gaz à travers un film gazeux stagnant

Dans la figure ci-dessous est décrit le phénomène de diffusion d'un composé A à travers un autre élément B immobile.

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

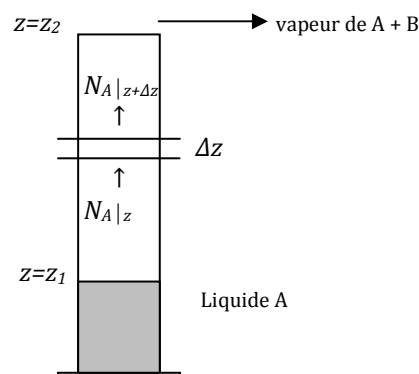


Figure 3.2. Représentation schématique de la diffusion de A à travers B immobile.

Suppositions

- B immobile
- Etat stable C_A ne dépend pas du temps,

- c) Une seule direction z ,
 d) Pas de réaction chimique,
 e) C_A à la sortie du tube c'est-à-dire à $z = z_2$ est nulle,
 f) L'élément B n'est pas absorbé par le liquide; la fraction molaire de B dans le liquide est nulle.
 g) Concentration de l'élément A au niveau de l'interface $z = z_1$,

$$P_t y_A = P'_A x_A, \text{ ainsi } x_A = 1 \quad y_A = P'_A / P_t.$$

Avec :

P'_A : pression de vapeur de l'élément A .

y_A : fraction molaire de A à $z = z_2$.

x_A : fraction molaire de A à l'interface.

Simplifications

a') B étant immobile, donc $N_{Bz} = 0$.

b') $C_A = \text{constante}$; donc $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$

c') $N_{Ax} = N_{Ay} = 0$ (pas de flux dans les directions x et y).

d') $R_A = 0$; pas de réaction chimique.

Après simplification de l'équation de continuité on obtient :

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0 \text{ donc, } N_{Az} = \text{constante}$$

En faisant appel à la loi de Fick; équation (3.1) :

$$N_{Az} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_{Az} + N_{Bz})$$

Avec $N_{Bz} = 0$, on a $N_{Az} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A N_{Az}$

Ainsi, $N_{Az} (1 - y_A) = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz}$

On trouve :

$$N_{Az} = \frac{-CD_{AB} \frac{dy_A}{dz}}{(1 - y_A)}$$

On remplace N_{Az} par sa valeur dans :

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0$$

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{-CD_{AB}}{(1-y_A)} \frac{dy_A}{dz} \right] = 0$$

On arrive à une équation différentielle du deuxième degré. La concentration C est constante parce que la température et la pression sont constantes. On intègre une première fois puis une deuxième fois :

Première intégration :

$$\left[\frac{-CD_{AB}}{(1-y_A)} \frac{dy_A}{dz} \right] = L \Rightarrow \frac{CD_{AB}}{(1-y_A)} \frac{dy_A}{dz} = -L$$

$$\frac{1}{(1-y_A)} \frac{dy_A}{dz} = \frac{-L}{CD_{AB}} = k_1$$

Deuxième intégration :

$$-\ln(1-y_A) = k_1 z + k_2$$

Conditions aux limites :

$$\begin{cases} \text{à } z = z_1, y_A = P'_A / P_t = y_{A1} & -\ln(1-y_{A1}) = k_1 z_1 + k_2 & (*) \\ \text{à } z = z_2, y_A = y_{A2} = 0 & -\ln(1-y_{A2}) = k_1 z_2 + k_2 & (**) \end{cases}$$

Il reste à trouver la valeur des constantes k_1 et k_2 .

La soustraction des équation (*) et (**) donne :

$$\ln(1-y_{A2}) - \ln(1-y_{A1}) = k_1(z_1 - z_2) \quad \text{ainsi, } \begin{cases} k_1 = \frac{1}{(z_1 - z_2)} \ln \left(\frac{1-y_{A2}}{1-y_{A1}} \right) \\ k_2 = -\ln(1-y_{A1}) - k_1 z_1 \end{cases}$$

$$k_2 = -\ln(1-y_{A1}) - \frac{z_1}{(z_1 - z_2)} \ln \left(\frac{1-y_{A2}}{1-y_{A1}} \right)$$

$$k_2 = \frac{z_2 \ln(1-y_{A1}) - z_1 \ln(1-y_{A2})}{(z_1 - z_2)}$$

A partir de l'équation issue de la deuxième intégration,

$$-\ln(1 - y_A) = k_1 z + k_2,$$

On remplace k_1 et k_2 par leur valeur et on trouve après quelques réarrangements :

$$\frac{1 - y_A}{1 - y_{A1}} = \left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} \right)^{\frac{z - z_1}{(z_2 - z_1)}}$$

Cette équation peut être réécrite d'une autre manière en posant $y_B = 1 - y_A$:

$$\frac{y_B}{y_{B1}} = \left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}} \right)^{\frac{z - z_1}{z_1 - z_2}} \quad (3.19)$$

Ce qui nous donne la distribution de la concentration en fonction de la distance z sans passer par l'expérience, Figure 3.3.

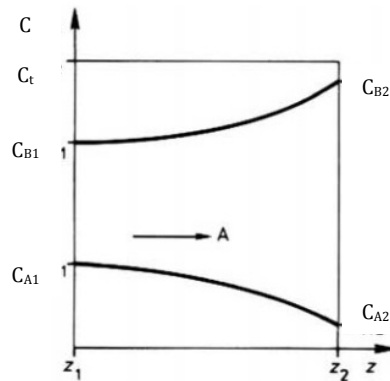


Figure 3.3. Profils de la concentration suivant la direction z dans le cas de la diffusion du gaz A dans le gaz B stagnant.

D'un autre côté, l'expression du flux molaire sera :

$$N_{AZ} = -\frac{CD_{AB}}{z_1 - z_2} \ln \left(\frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} \right) \quad (3.20)$$

7.2. Diffusion équimolaire

Soit deux ballons reliés par un tube bouché au niveau de son milieu par un robinet; figure 3.4. Le ballon A contient le gaz A et le ballon B contient le gaz B. Si à un moment donné, on enlève le bouchon qui sépare les deux gaz A et B, il y aura mélange entre A et B qui, avec le temps, deviendra uniforme.

Cependant, si le même nombre de A et de B se dirige l'un vers l'autre, c'est-à-dire en sens opposés, on conclut qu'il s'agit du phénomène de la contre diffusion équimolaire. En d'autres termes, le flux de B est égal à celui de A en valeur absolue.

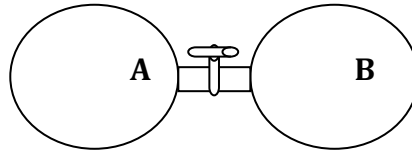


Figure 3.4. Schéma descriptif de la contre diffusion équimolaire.

Suppositions

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

Simplifications

- a') $N_A = -N_B$
- b') $R_A = 0$
- c') $N_{Ax} = N_{Ay} = 0$ (pas de flux dans les directions x et y)
- d') $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$

L'équation de continuité dans ce cas sera simplifiée comme suit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = R_A$$

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0$$

D'où :

$$N_{Az} = \text{constante}$$

En faisant appel à la loi de Fick; équation (3.1) :

$$N_{Az} = -D_{AB} \nabla C_A + y_A (N_{Az} + N_{Bz})$$

Qui devient :

$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + y_A (N_{AZ} + N_{Bz})$$

Car la diffusion a lieu dans une seule direction. En remplaçant par la simplification a'), on obtient :

$$N_{AZ} = -N_{Bz} \Rightarrow N_{AZ} + N_{Bz} = 0$$

On obtient :

$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

C'est le flux molaire de l'élément A en fonction de la concentration . on remplace N_{AZ} par sa valeur dans :

$$\frac{dN_{AZ}}{dz} = 0, \text{ on obtient } \frac{d}{dz} \left[-D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \right] = 0$$

C'est une équation différentielle du second degré de C_A qu'il va falloir intégrer.

Après une première intégration :

$$\left[-D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \right] = L \Rightarrow \frac{dC_A}{dz} = -\frac{L}{D_{AB}} = \text{constante} = K_1$$

Et une deuxième intégration on obtient :

$$C_A = K_1 z + K_2$$

Cette expression montre que la concentration C_A varie linéairement avec z. On évalue les constantes d'intégration K_1 et K_2 en connaissant les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \text{à } z = z_1 \text{ on a } C_A = C_{A1} \\ \text{à } z = z_2 \text{ on a } C_A = C_{A2} \end{cases}$$

Après remplacement, on trouve :

$$C_A = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{z_1 - z_2} z + \frac{C_{A2} z_1 - C_{A1} z_2}{(z_1 - z_2)}$$

En réarrangeant, il en découle :

$$\frac{C_A - C_{A1}}{C_{A1} - C_{A2}} z + \frac{z - z_1}{(z_1 - z_2)} \quad (3.21)$$

Ce qui nous donne la distribution de la concentration en fonction de z sans passer par l'expérience, figure 3.5.

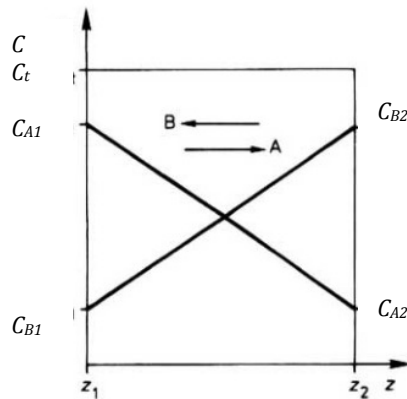


Figure 3.5. Profil de la concentration pour le cas de la contre diffusion équimolaire des gaz A et B.

D'un autre côté, l'expression du flux molaire sera :

$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{z_1 - z_2} \quad (3.22)$$

8. Transfert diffusif transitoire

En combinant les équations (3.1) et (3.12) ci-dessous :

$$N_A = -CD_{AB} \nabla x_A + x_A(N_A + N_B) \quad (3.1) \quad (\nabla N_A) + \frac{\partial C_A}{\partial t} = R_A \quad (3.12)$$

Par remplacement de la valeur de N_A de l'équation (3.1) dans l'équation (3.12), on obtient :

$$\nabla[-CD_{AB} \nabla x_A] + \nabla[x_A(N_A + N_B)] + \frac{\partial C_A}{\partial t} = R_A$$

Et sachant que :

$$x_A(N_A + N_B) = \frac{C_A}{C} (C_A v_A + C_B v_B) = C_A \left(\frac{C_A v_A + C_B v_B}{C} \right) = C_A v^*$$

Alors,

$$\nabla[-CD_{AB} \nabla x_A] + \nabla[C_A v^*] + \frac{\partial C_A}{\partial t} = R_A$$

$$\nabla[C_A v^*] + \frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla[CD_{AB} \nabla x_A] + R_A \quad (3.23)$$

Cette équation décrit la distribution de la concentration dans un système binaire en diffusion, elle est valable pour des systèmes où C ou D_{AB} sont variables.

Parce que l'équation (3.23) est complètement générale, elle est aussi difficile à manipuler. Dans l'analyse des systèmes en diffusion, on peut toujours faire des suppositions qui permettront quelques simplifications.

Supposition de C et D_{AB} constantes.

Pour cette supposition, l'équation (3.23) devient

$$(v^* \nabla C_A) + C_A \nabla v^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad (3.24)$$

Supposition d'une vitesse nulle et pas de réactions chimiques

S'il n'y a pas de changement chimiques, donc $M_A R_A$, R_A et R_B sont tous nuls. Si en plus v^* est nulle dans l'équation (3.24), on obtient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (3.25)$$

Cette équation est appelée **la deuxième loi de Fick** de diffusion. Elle décrit le transfert de matière en régime transitoire.

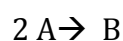
9. Transfert diffusif avec réaction chimique hétérogène

On peut rencontrer plusieurs types de réactions chimiques qui impliquent des écritures différentes du bilan matière.

9.1. Premier cas : réaction instantanée

Considérons la réaction qui a lieu dans un réacteur catalytique comme schématisé dans la figure 3.6. Le réacteur comprend des billes sphériques recouvertes du catalyseur. Aussi nous supposons que 2 moles de A (réactif) réagissent pour donner une mole de B (produits).

gazeux qui entoure le catalyseur. A la surface du catalyseur, la réaction est instantanée. Après la réaction le produit B se diffuse dans le sens inverse du courant principal.



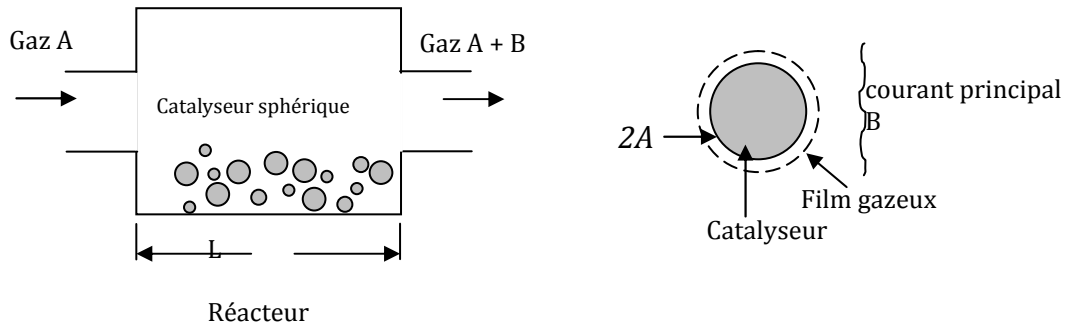


Figure 3.6. Schéma d'un réacteur catalytique dans lequel le composé A est converti en B. Supposant un modèle idéal pour le système. Le réactif A se diffuse à travers un film.

Schématisons la surface du catalyseur comme ci-dessous:

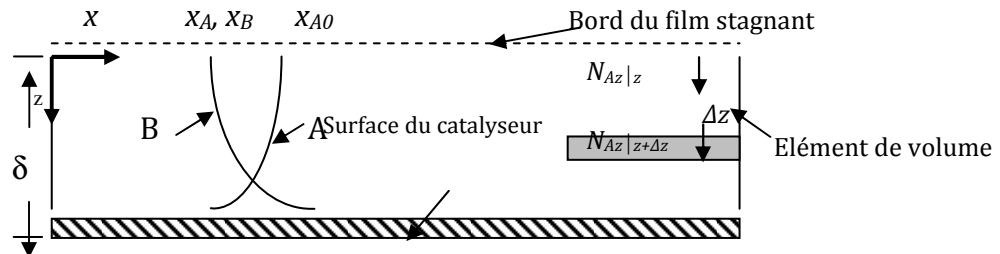


Figure 3.7. Model de la diffusion aux environs de la particule du catalyseur.

Pour résoudre ce problème, il faut d'abord faire les suppositions inhérentes au système et déduire les simplifications qui en découlent.

Suppositions

- B se diffuse dans le sens inverse de A avec un taux deux fois plus petit.
- Etat stable $C_A = \text{constante}$.
- Une seule direction z.
- Pas de réaction chimique dans le volume.
- X_A au bord du film stagnant est égale à la fraction molaire de A dans le volume.
- Concentration (fraction molaire) de l'élément A au niveau du catalyseur est nulle.

Simplifications

- $N_{Bz} = -1/2 N_{Az}$
- $C_A = \text{constante}$; donc $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$
- $N_{Ax} = N_{Ay} = 0$ (pas de flux dans les directions x et y)
- $R_A = 0$; il n'y a pas de réaction chimique

Après simplification de l'équation de continuité on obtient :

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0$$

Donc, $N_{Az} = 0$

A partir de la loi de Fick et avec $N_{Bz} = -1/2 N_{Az}$, on a :

$$N_{Az} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A \left(N_{Az} - \frac{1}{2} N_{Az} \right)$$

$$\text{Ainsi, } N_{Az} \left(1 - \frac{1}{2} x_A \right) = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz}$$

$$N_{Az} = - \frac{CD_{AB}}{\left(1 - \frac{1}{2} x_A \right)} \frac{dx_A}{dz}$$

$$N_{Az} = \frac{-CD_{AB}}{\left(1 - \frac{1}{2} x_A \right)} \frac{dx_A}{dz}$$

On remplace cette équation dans :

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0$$

On obtient :

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{-CD_{AB}}{\left(1 - \frac{1}{2} x_A \right)} \frac{dx_A}{dz} \right] = 0$$

C'est une équation différentielle du deuxième degré. La concentration C est constante parce que la température et la pression sont constantes. On intègre une première fois puis une deuxième fois on obtient :

$$\left[\frac{-CD_{AB}}{\left(1 - \frac{1}{2} x_A \right)} \frac{dx_A}{dz} \right] = L \Rightarrow \frac{CD_{AB}}{\left(1 - \frac{1}{2} x_A \right)} \frac{dx_A}{dz} = -L$$

$$-2\ln\left(1 - \frac{1}{2}x_A\right) = k_1z + k_2$$

Conditions aux limites :

$$\begin{cases} \text{à } z = 0, x_A = x_{A1} \\ \text{à } z = \delta, x_A = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} -2\ln\left(1 - \frac{1}{2}x_{A1}\right) = k_1(0) + k_2 \\ -2\ln\left(1 - \frac{1}{2}(0)\right) = k_1(\delta) + k_2 \end{cases}$$

On trouve

$$k_2 = -2\ln\left(1 - \frac{1}{2}x_{A1}\right)$$

et

$$k_1 = \frac{2\ln\left(1 - \frac{1}{2}x_{A1}\right)}{\delta}$$

On remplace dans l'équation principale et on trouve après quelques manipulations mathématiques :

$$1 - \frac{1}{2}x_A = \left(1 - \frac{1}{2}x_{A1}\right)^{\left(1 - \frac{z}{\delta}\right)} \quad (3.26)$$

Ce qui donne la distribution de la concentration en fonction de la distance z . L'expression du flux à travers le film est donnée en dérivant l'équation ci-dessus et en la remplaçant dans l'équation :

$$N_{Az} = -\frac{CD_{AB}}{\left(1 - \frac{1}{2}x_A\right)} \frac{dx_A}{dz} \quad (3.27)$$

On obtient l'expression du flux à la distance $z = \delta$:

$$N_{Az}|_{z=\delta} = \frac{2CD_{AB}}{\delta} \ln\left(\frac{1}{\left(1 - \frac{1}{2}x_{A1}\right)}\right) \quad (3.28)$$

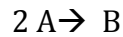
Remarques :

On peut dire à travers la résolution mathématique de ce phénomène que :

- malgré l'existence d'une réaction chimique, elle n'apparaît pas dans le terme de la réaction de l'équation de continuité à cause du fait qu'elle soit instantanée.
- le phénomène est une série de processus : diffusion puis réaction chimique. Ici, c'est le phénomène de diffusion qui est l'étape limitante.

9.2. Deuxième cas : réaction lente

Considérons la même réaction que précédemment :



Si la réaction n'est pas instantanée à la surface du catalyseur à $z = \delta$. Comme alternative, on suppose que le taux auquel A disparaît est proportionnel à la concentration de A dans le fluide à l'interface.

$$N_{Az} = k_1' C_A = k_1' C x_A$$

Où, k_1' est la constante de la réaction pour le pseudo-premier ordre. On procède comme précédemment sauf pour les conditions aux limites pour la borne :

$$\text{à } z = \delta, \quad x_A = \frac{N_{Az}}{k_1' C}$$

On trouve après les manipulations mathématiques l'expression donnant le profil de la concentration en fonction de la distance z .

$$1 - \frac{1}{2} x_A = \left(1 - \frac{N_{Az}}{2k_1' C} \right)^{\left(\frac{z}{\delta} \right)} \left(1 - \frac{1}{2} x_{A1} \right)^{\left(1 - \frac{z}{\delta} \right)} \quad (3.29)$$

A partir de cette équation, en dérivant puis en remplaçant dans l'équation issue de l'équation de continuité, on obtient :

$$N_{Az}|_{z=\delta} = \frac{2CD_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{1 - \frac{1}{2} \left(\frac{N_{Az}}{k_1' C} \right)}{1 - \frac{1}{2} x_{A1}} \right]$$

Qui devient si k_1' est grand :

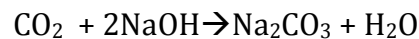
$$N_{Az}|_{z=\delta} = \frac{2CD_{AB}/\delta}{1 + \frac{D_{AB}}{k_1\delta}} \ln \left[\frac{1}{1 - \frac{1}{2}x_{A1}} \right]$$

Ainsi, nous obtenons l'effet combiné de la diffusion et de la réaction chimique. La cinétique de la réaction à la surface du catalyseur est décrite par le terme $D_{AB}/k_1\delta$. Deux cas se présentent alors :

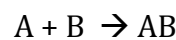
- 1- si k_1 est grand, c'est un mécanisme contrôlé par la diffusion.
- 2- si k_1 est petit, c'est un mécanisme contrôlé par la réaction chimique.

10. Transfert diffusif avec réaction chimique homogène

Il est assez commun en génie chimique de rencontrer des réactions homogènes. Un exemple typique de ces réactions est l'absorption d'un gaz par un liquide. Si CO_2 est absorbé par une solution aqueuse concentrée de NaOH . La réaction peut être écrite comme suit :



En général, on dit que lorsque A est absorbé par B , une réaction chimique prend place pour produire AB .



Supposons que B est contenu dans un récipient cylindrique et A est absorbé par B . Le système est illustré par la figure 3.8.

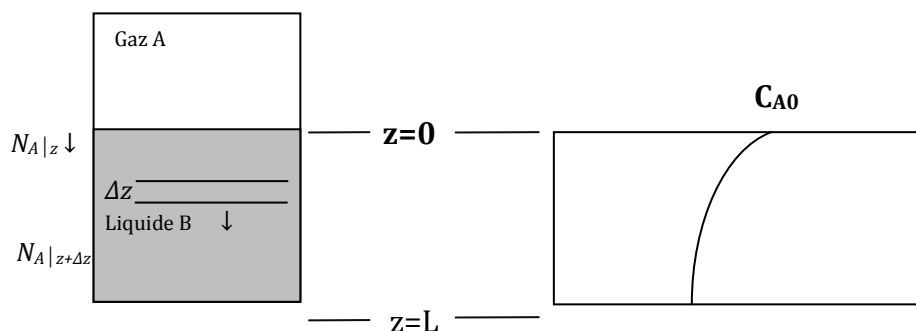


Figure 3.8. Absorption de A par B avec une réaction homogène dans la phase liquide.

Suppositions

- a) La diffusion du gaz A dans le liquide B se passe de manière isotherme. Ainsi, le coefficient de diffusion D_{AB} est constant.
- b) Il y a une réaction irréversible de premier ordre, ce qui se traduit par $R_A = k_1 C_A$ où, R_A est le taux de la réaction et k_1 la constante de la réaction en s^{-1} .
- c) L'état stable est celui qui nous concerne.
- d) La concentration de AB qui est formée est très petite, comparée à la celles de A ou B . En d'autres termes, on suppose que A et B forment un mélange binaire.

Si on considère un élément de volume à une distance z et d'épaisseur Δz ; figure 3.8. N_{Az} est le flux molaire combiné. En appliquant un bilan matière au niveau de l'élément de volume, on obtient

$$\text{taux de } A \text{ entrant} - \text{taux de } A \text{ sortant} - \text{épuiement de } A \text{ par unité de volume} = 0.$$

Si on pose S la surface de la section du tube (bêcher, ou un quelconque récipient), alors :

$$SN_{Az}|_z - SN_{Az}|_{z+\Delta z} - k_1 C_A S \Delta z = 0$$

En divisant les deux parties de l'égalité par $S \Delta z$ et en prenant la limite lorsque $\Delta z \rightarrow 0$, on obtient :

$$\frac{dN_{Az}}{dz} + k_1 C_A = 0$$

En faisant appel à la première loi de Fick et en admettant que la concentration en A est très petit; ce qui est généralement le cas, la loi de Fick s'écrira alors : $N_{Az} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$

qu'on remplace dans l'équation précédente, on obtient:

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - k_1 C_A = 0$$

Cette équation doit être réduite à une forme adimensionnelle pour être résolue, alors on multiplie par $L^2/C_{A0}D_{AB}$. On obtient une équation de la forme :

$$\frac{d^2\Gamma}{d\zeta^2} - \phi^2\Gamma = 0$$

La solution de cette équation est

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\sinh \phi\zeta \cosh \phi\zeta - \cosh \phi \sinh \phi\zeta}{\sinh \phi}$$

$$\text{Avec } \phi = \sqrt{\frac{kL^2}{C_{A0}D_{AB}}}, \zeta = \frac{z}{L}$$

11. Applications pour différentes géométries (plan, cylindre, sphère)

Les équations les plus importantes sont résumées ci-dessous :

Equation de continuité dans les Coordonnées rectangulaires

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = R_A$$

Equation de continuité dans les coordonnées cylindriques, au lieu de désigner les coordonnées d'un point par x, y, z, nous le localisons en donnant les valeurs de r, θ , z. Elles sont reliées par :

$$\begin{aligned} x &= r \cos(\theta) & r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ y &= r \sin(\theta) & \theta &= \arctan(y/x) \\ z &= z & z &= z \end{aligned}$$

L'équation de continuité sera alors :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r N_{Ar}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right] = R_A$$

Equation de continuité dans les coordonnées sphériques, au lieu de désigner les coordonnées d'un point par x, y, z, nous le localisons en donnant les valeurs de r, θ , φ . Elles sont reliées par :

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\theta) \cos(\varphi) & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin(\theta) \sin(\varphi) & \theta &= \arctan(\sqrt{x^2 + y^2} / z) \\ z &= r \cos(\theta) & \varphi &= \arctan(y/x) \end{aligned}$$

L'équation de continuité sera alors :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2 N_{Ar}}{\partial r} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial N_{A\theta} \sin(\theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin(\varphi)} \frac{\partial N_{A\varphi}}{\partial \varphi} \right] = R_A$$

12. Conclusion

Le bilan matière permet, après sa résolution, la prédiction des profils de concentration des espèces qui participent au transfert de matière, sans passer par l'expérimental.

CHAPITRE 4 : Transfert de matière à une interface

1. Introduction

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

2. Coefficient de transfert de matière

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

$$N_A = k\Delta C_A \quad (4.1)$$

Où ΔC_A est la différence de concentration entre la concentration moyenne du constituant A dans la phase considérée et sa concentration à l'interface : $\Delta C_A = C_A - C_{Ai}$.

k est le coefficient de transfert de matière (en m/s). Le coefficient de transfert de matière est ainsi un outil simple à utiliser pour décrire le transfert à une interface. Le coefficient de transfert de matière est défini en rapportant le flux interfacial à une différence de concentrations caractéristiques :

$$k = \frac{N_A}{\Delta C_A} \quad (4.2)$$

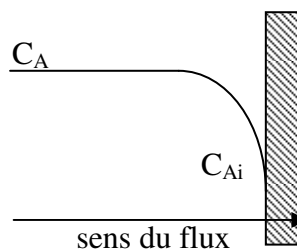


Figure 4.1. Schéma décrivant le profil de concentration à l'interface

Le coefficient de transfert; k est analogue à une conductance en électricité; son inverse est la résistance de transfert. Avec les unités choisies pour le flux ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) et les concentrations (mol cm^{-3}), k a les dimensions d'une vitesse (cm s^{-1}).

Il peut être commode d'utiliser, au lieu des concentrations molaires C_A , les fractions molaires x_A ou des pressions partielles p_A et de définir les coefficients de transfert correspondants :

$$k_x = \frac{N_A}{\Delta x_A} \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (4.3)$$

$$k_p = \frac{N_A}{\Delta p_A} \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}) \quad (4.4)$$

Le tableau 4.1. résume les différents coefficient de transfert de matière et leurs usages.

Tableau 4.1. Définitions communes du coefficient de transfert de matière

Equation de base	Unité de k	Remarques
$N_A = k \Delta C_A$	cm/s	L'écriture est commune dans la vieille littérature; utilisée ici pour son importance physique
$N_A = k_p \Delta P_A$	mol/cm ² s Pa	Utilisée dans l'adsorption de gaz ; des formes équivalentes surviennent dans les problèmes médicaux
$N_A = k_x \Delta x_A$	mol/cm ² s	Préférée en raison des calculs pratiques, spécialement dans les gaz

Dans ce tableau, N_A est défini en moles/L^2T et C_A en moles/L^3 . On peut trouver des définitions parallèles où : N_A est en $M/L^2 T$ et C_A en M/L^3 .

Ces différents coefficients sont reliés entre eux tel que :

$$k_x = k C_T \quad (4.5)$$

C_T étant la concentration molaire totale de la phase considérée. Dans le cas où celle-ci est un mélange de gaz parfaits :

$$k_p = \frac{k}{RT} \quad (4.6)$$

La figure 4.2. représente l'allure du profil des concentrations. Il faut noter la discontinuité des concentrations à l'interface.

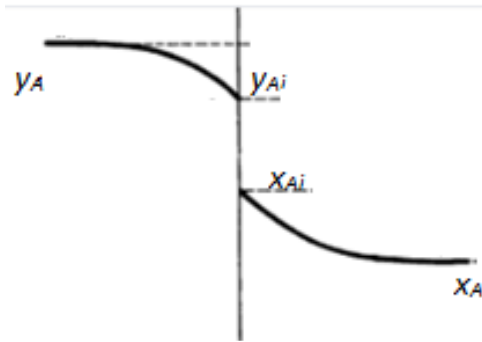


Figure 4.2. Profil de la fraction molaire du soluté A, selon la direction z du transfert, dans un système à deux phases

La figure.4.3. donne le diagramme de phases avec les fractions molaires en phase gazeuse et en phase liquide dans le cas d'un transfert de matière entre un gaz et un liquide. Exemple : la dissolution (absorption) d'un gaz par un liquide.

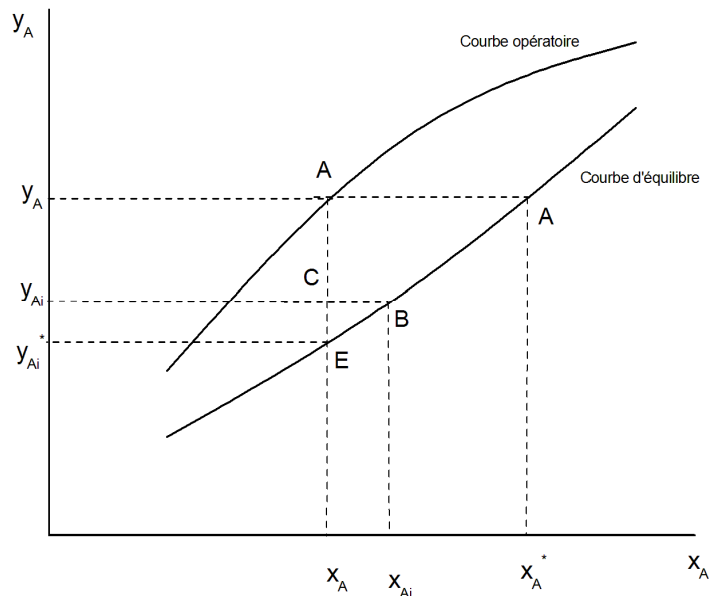


Figure 4.3. Relations entre les différentes fractions molaires dans les phases gazeuse et liquide.

x_A^* est la fraction molaire de A dans la phase liquide qui serait en équilibre avec la fraction molaire de A dans la phase gazeuse y_A , selon la courbe d'équilibre gaz/liquide.

y_A^* est la fraction molaire de A dans la phase gazeuse qui serait en équilibre avec la fraction molaire de A dans la phase liquide x_A , selon la courbe d'équilibre gaz/liquide.

Ainsi, on peut définir quatre potentiels de transfert selon la phase considérée :

dans la phase liquide

$$N_A = k_x (x_{Ai} - x_A) \quad (4.7)$$

dans la phase gazeuse

$$N_A = k_y (y_A - y_{Ai}) \quad (4.8)$$

$$N_A = K_x(x_A^* - x_A) \quad (4.9)$$

$$N_A = K_y(y_A - y_A^*) \quad (4.10)$$

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

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

La détermination des coefficients de transfert de film k_x et k_y (dépendant de la nature et des propriétés des fluides, des caractéristiques de l'écoulement et de la géométrie des interfaces). Cette détermination est un des objectifs importants des recherches expérimentales en génie chimique. Cependant, la mesure directe de ces coefficients n'est pas possible car les concentrations à l'interface ne sont pas accessibles.

En égalisant les équations (4.7) et (4.9) ainsi que les équations (4.8) et (4.10) on obtient les deux équations ci-dessous :

$$N_A = K_x(x_A^* - x_A) = k_x(x_{Ai} - x_A) \quad (4.11)$$

$$N_A = k_y(y_A - y_{Ai}) = K_y(y_A - y_A^*) \quad (4.12)$$

A partir de l'équation (4.12) on trouve :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} \frac{(y_A - y_A^*)}{(y_A - y_{Ai})} \quad (4.13)$$

En ajoutant et en soustrayant au numérateur la valeur y_{Ai} , on obtient :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{(y_{Ai} - y_A^*)}{k_x(x_{Ai} - x_A)} \quad (4.14)$$

En se rapportant à la figure 4.3, on remarque que le rapport $\frac{(y_{Ai} - y_A^*)}{(x_{Ai} - x_A)} = m$.

C'est la tangente de la courbe BE.

Avec :

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

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad (4.15)$$

De cette équation, l'information suivante peut être conclue :

La résistance globale = résistance dans le film gazeux + résistance dans le film liquide
multipliée par m

De la même manière on trouve :

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{k_y m} \quad (4.16)$$

On voit aisément que $K_x = m K_y$

Lorsque m est petit, le constituant A est très peu soluble dans la phase gazeuse. $m/k_x \sim 0$ et la résistance globale dans la phase gazeuse dépend seulement de la résistance du gaz.

Il est possible de mesurer le coefficient de transfert dans une phase déterminée par une expérience portant sur un transfert entre deux phases.

Le transfert d'un composé depuis la phase gazeuse vers la phase liquide dépend, d'une part, de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases et, d'autre part, des transferts simultanés à l'intérieur de chacune des deux phases. Les conditions existantes à proximité de l'interface étant très difficiles à observer, ou à explorer expérimentalement, plusieurs théories ont vu le jour afin de quantifier le transfert entre les deux phases ; ces théories étant basées sur le fait que la résistance au transfert de masse se trouve localisée près de l'interface.

3. Théorie du double film

La théorie du double film a été suggérée par Lewis et Whitman en 1924. Elle considère que l'interface entre deux fluides est composée de deux films stagnants dans lesquels le transfert s'opère par pure diffusion. (Dans les cas particuliers de transfert de matière, comme dans l'évaporation d'un liquide pur dans une cellule de diffusion ou l'absorption d'un gaz pur dans un récipient agité, le transfert de matière est unidimensionnel et on peut négliger les termes convectifs dans l'équation de diffusion).

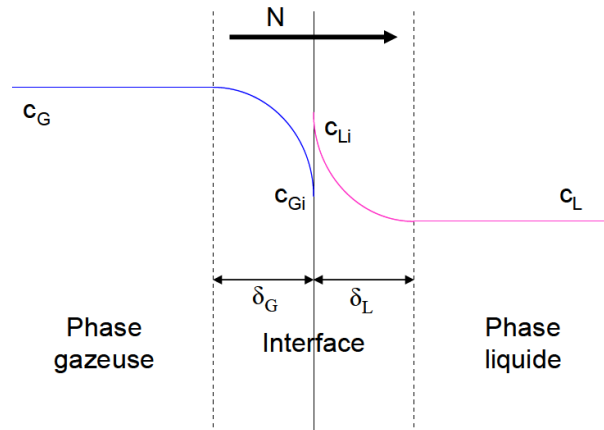


Figure 4.4. Schématisation de la théorie du double film.

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

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

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

$$k_g = \frac{D_g}{\delta_g} \quad \text{et} \quad k_l = \frac{D_l}{\delta_l} \quad (4.17)$$

Avec le flux de soluté égal à l'équation (4.18) dans le film gazeux, et à l'équation (4.19) dans le film liquide :

$$N_A = \frac{D_g}{\delta_g} (C_g - C_{gi}) \quad (4.18)$$

$$N_A = \frac{D_l}{\delta_l} (C_{li} - C_l) \quad (4.19)$$

Avec ;

C_g concentration dans la phase gazeuse,

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

C_l concentration dans la phase liquide,

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

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

4. Théorie de la pénétration

La théorie de la pénétration de Higbie (1935) est basée sur le principe selon lequel l'interface est constituée par un grand nombre d'éléments du liquide, venant du cœur du liquide, qui vont séjourner un temps t_c (temps de contact) à l'interface et ainsi absorber le soluté par diffusion en régime transitoire. Chaque élément reste le même temps à l'interface (t_c) et absorbe la même quantité de gaz par unité d'aire interfaciale, figure 4.5.

En résumé, les hypothèses sont les suivantes :

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

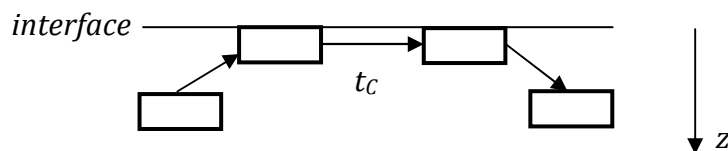


Figure 4.5. Cycle suivi par un élément, pour le modèle de la pénétration. t_c : temps de séjour des éléments à l'interface

Le transfert est décrit par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.20)$$

L'intégration de cette équation fournit le profil des concentrations dans un élément de fluide qui séjourne un temps t_c à l'interface. Le calcul du flux moyen, exprimé selon la relation $N_A = k_l (C_{Ai} - C_{A0})$, donne pour des temps de contact très courts :

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_l}{\pi t_c}} \quad (4.21)$$

Le modèle de la pénétration fournit un coefficient de transfert proportionnel à la racine carrée du coefficient de diffusion ($D^{1/2}$). Il est caractéristique des systèmes dans lesquels les échanges s'effectuent par des contacts de courte durée.

5. Théorie du renouvellement de l'interface

Ce modèle propose les mêmes hypothèses que dans le modèle de la pénétration, sauf celle concernant le temps de séjour à l'interface. Cette dernière hypothèse est remplacée par la suivante : la probabilité de renouvellement de l'interface est constante (ou la probabilité de remplacement d'un élément participant à l'échange est indépendante de la durée de séjour à l'interface).

Ce qui donne le coefficient de transfert moyen :

$$k_R = \sqrt{\frac{D_i}{\theta}} \quad (4.22)$$

$$N_A = K_R (C_i - C) \quad (4.23)$$

La parenté des modèles de la pénétration et de renouvellement de l'interface est évidente, tant par les hypothèses qui les fondent que par les résultats auxquels ils permettent d'aboutir. On peut donc les regrouper pour les comparer au modèle du double film.

6. Notion d'analyse dimensionnelle

Le comportement du processus physique dans les problèmes réels est affecté par de nombreuses quantités physiques de diverses dimensions dont une description mathématique complète est habituellement très difficile et parfois pratiquement impossible en raison de la nature compliquée des phénomènes.

Les quantités physiques telles que la longueur [L], la masse [M], le temps [T] et la température [θ] sont des quantités dimensionnelles dont les unités sont m, kg, s et K, respectivement.

A travers l'expérience, on peut sélectionner un certain nombre de dimensions fondamentales, telles que celles mentionnées plus haut, et exprimer toutes les autres quantités dimensionnelles en terme de produits ou de rapports de ces dimensions fondamentales.

En résumé, quand le système est trop complexe pour permettre une résolution complète des équations fondamentales, l'analyse dimensionnelle donne accès de façon simple à des relations entre les différentes grandeurs caractérisant ce système.

Chaque unité peut être composée à partir d'unités existantes. On a pu ainsi se ramener à sept étalons.

Tableau 4.1 Les sept grandeurs fondamentales du système international.

Grandeur	Dimension	Unité SI
Longueur	L	Mètre (m)
Masse	M	Kilogramme (kg)
Temps	T	Seconde (s)
Intensité de courant électrique	I	Ampère (A)
Intensité lumineuse	J	Candela (cd)
Température	θ	Kelvin (K)
Quantité de matière	N	Mole (mol)

7. Théorème de π - Buckingham

Si une équation comportant k variables est homogène, elle peut être réduite à une relation entre $(k-r)$ produits indépendants sans dimensions, où r est le nombre minimal de dimensions requis pour décrire les k variables.

L'application de ce théorème repose sur l'utilisation d'une méthode systématique :

- 1- faire la liste des variables du système k ,
- 2- écrire l'équation aux dimensions de chacune des k variables, en se servant du tableau 4.2.
- 3- déterminer r et donc $k-r$ le nombre de produits sans dimensions caractérisant le problème,
- 4- parmi les k variables, en choisir un nombre r qui soient dimensionnellement indépendantes (r variables primaires),
- 5- former le $k-r$ produits Π en combinant les $k-r$ variables non primaires avec les r primaires de façon à obtenir des grandeurs sans dimension,
- 6- formuler la relation entre les $k-r$ produits Π trouvés.

Tableau 4.2. Dimensions et unités de quelques quantités utilisées dans les processus de transport.

Quantité	Dimension	Unité (SI)
Vitesse	LT^{-1}	(m/s)
Accélération	LT^{-2}	(m/s^2)
Force	MLT^{-2}	($kg\ m/s^2$)
Energie	ML^2T^{-2}	($kg\ m^2/s^2$) (Newton)
Travail	ML^2T^{-2}	($kg\ m^2/s^2$) (Newton)
Chaleur	ML^2T^{-2}	($kg\ m^2/s^2$) (Newton)
Pression	$ML^{-1}T^{-2}$	($kg / m\ s^2$) (Pascal)
Conductivité thermique	$MLT^{-3}\theta^{-1}$	($kg\ m^2/s^2$) (Newton)
Pression	$ML^{-1}T^{-2}$	($kg\ m/s^3\ K$)
Viscosité	$ML^{-1}T^{-1}$	($kg\ m^2/s^2$) (Poise)
Diffusivité	L^2T^{-1}	(m^2/s)
Chaleur spécifique	$L^2T^{-2}\theta^{-1}$	($m^2/s^2\ K$) (J/kg K)

Remarque

Lorsqu'on fait un raisonnement en analyse dimensionnelle, il reste toujours une constante sans dimension dont on ne connaît pas la valeur numérique. Malgré tout, lorsque les paramètres choisis sont pertinents, il se trouve que la constante numérique qui reste est bien souvent d'ordre de grandeur voisin de l'unité.

8. Nombres sans dimensions relatifs au transfert de matière

Le coefficient de transfert de matière est fonction du coefficient de diffusion, de la viscosité et de la masse volumique de la solution, d'une dimension caractéristique de l'écoulement et de la vitesse du fluide. On peut démontrer par une analyse dimensionnelle que les relations entre ces différentes grandeurs peuvent s'écrire sous la forme de relations entre seulement trois nombres sans dimensions à savoir ; le nombre de Sherwood, le nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt, tableau 4.3.

Tableau 4.3. Nombres sans dimensions relatifs au transfert de matière

Nombre sans dimension	Abréviation	Signification physique	Usage
Sherwood	Sh	Vitesse de transfert de matière / vitesse de diffusion	Variables dépendantes usuelles
Reynolds	Re	Forces interfaciale / forces de viscosité	Convection forcée
Schmidt	Sc	Viscosité cinématique / diffusivité massique	Force visqueuse / diffusion

Les symboles et leurs dimensions sont comme suit : D coefficient de diffusion (L^2/t); k coefficient de transfert de matière (L/t); l longueur caractéristique (L), μ viscosité cinématique (L^2/t).

9. Estimation des coefficients de transfert de matière (corrélations adimensionnelles)

Les corrélations entre les nombres sans dimensions (ou corrélations adimensionnelles) permettent de calculer le nombre de Sherwood en fonction des conditions opératoires c'est à dire de l'hydrodynamique, Re , et les propriétés de la solution, Sc . L'obtention du nombre de Sherwood permet alors d'estimer le coefficient de transfert de matière k (ou l'épaisseur de couche limite de diffusion en appliquant le modèle du film). Différentes corrélations existent selon la géométrie du transfert et le régime d'écoulement. Elles sont regroupées dans le tableau A.4.

10. Conclusion

Ce quatrième chapitre s'est focalisé essentiellement sur le coefficient de transfert de matière qui est un paramètre clé dans toute opération unitaire. Ce dernier permet d'estimer l'épaisseur de la couche de diffusion en passant, généralement par une analyse dimensionnelle et une modélisation du système.

REFERENCES

- [1] Bird, Stewart, Lightfoot, *Transport phenomena*, 2nd edition, J Wiley, (2002), ISBN 9780470115398.
- [2] Treybal, *Mass transfer operations*, 3rd edition, McGraw-Hill; (1982) ISBN 0-07-066615-6.
- [3] Asano, *Mass Transfer. From Fundamentals to Modern Industrial Applications*, Wiley-VCH, (2006), ISBN-13: 978-3-527-31460-7.
- [4] Cussler, *Diffusion : Mass transfer in fluid systems*, 3rd edition, Cambridge University Press, (1985), ISBN-13 978-0-511-47892-5.
- [5] Poling, Prausnitz, O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, (2001), ISBN : 0-07-149999-7.
- [6] Defives, Rojey, *Transfert de matière : efficacité des opérations de séparation du génie chimique*, Editions Technip, (1976), ISBN : 978-2710802990.
- [7] Moulin, Pareau, Rakib, Stambouli, *Transfert de matière- Méthodologie*, J1070 v2, (2000), Techniques de l'ingénieur.
- [8] Moulin, Pareau, Rakib, Stambouli, Isambert, *Transfert de matière- Distillation compartimentée idéale*, J1072, (2001), Techniques de l'ingénieur.
- [9] Buch, Rakib, Stambouli, *Transfert de matière- Cinétique du transfert de matière entre deux phases*, J1075, (2008), Techniques de l'ingénieur.

Tableau A.1 L'intégrale de collision à utiliser avec le potentiel de Lennard- Jones pour la prédiction du coefficient de diffusion des gaz à basse densité

$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{\mu} = \Omega_{\kappa}$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for diffusivity)	$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{\mu} = \Omega_{\kappa}$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for diffusivity)
0.30	2.840	2.649	2.7	1.0691	0.9782
0.35	2.676	2.468	2.8	1.0583	0.9682
0.40	2.531	2.314	2.9	1.0482	0.9588
0.45	2.401	2.182	3.0	1.0388	0.9500
0.50	2.284	2.066	3.1	1.0300	0.9418
0.55	2.178	1.965	3.2	1.0217	0.9340
0.60	2.084	1.877	3.3	1.0139	0.9267
0.65	1.999	1.799	3.4	1.0066	0.9197
0.70	1.922	1.729	3.5	0.9996	0.9131
0.75	1.853	1.667	3.6	0.9931	0.9068
0.80	1.790	1.612	3.7	0.9868	0.9008
0.85	1.734	1.562	3.8	0.9809	0.8952
0.90	1.682	1.517	3.9	0.9753	0.8897
0.95	1.636	1.477	4.0	0.9699	0.8845
1.00	1.593	1.440	4.1	0.9647	0.8796
1.05	1.554	1.406	4.2	0.9598	0.8748
1.10	1.518	1.375	4.3	0.9551	0.8703
1.15	1.485	1.347	4.4	0.9506	0.8659
1.20	1.455	1.320	4.5	0.9462	0.8617
1.25	1.427	1.296	4.6	0.9420	0.8576
1.30	1.401	1.274	4.7	0.9380	0.8537
1.35	1.377	1.253	4.8	0.9341	0.8499
1.40	1.355	1.234	4.9	0.9304	0.8463
1.45	1.334	1.216	5.0	0.9268	0.8428
1.50	1.315	1.199	6.0	0.8962	0.8129
1.55	1.297	1.183	7.0	0.8727	0.7898
1.60	1.280	1.168	8.0	0.8538	0.7711
1.65	1.264	1.154	9.0	0.8380	0.7555
1.70	1.249	1.141	10.0	0.8244	0.7422
1.75	1.235	1.128	12.0	0.8018	0.7202
1.80	1.222	1.117	14.0	0.7836	0.7025
1.85	1.209	1.105	16.0	0.7683	0.6878
1.90	1.198	1.095	18.0	0.7552	0.6751
1.95	1.186	1.085	20.0	0.7436	0.6640
2.00	1.176	1.075	25.0	0.7198	0.6414
2.10	1.156	1.058	30.0	0.7010	0.6235
2.20	1.138	1.042	35.0	0.6854	0.6088
2.30	1.122	1.027	40.0	0.6723	0.5964
2.40	1.107	1.013	50.0	0.6510	0.5763
2.50	1.0933	1.0006	75.0	0.6140	0.5415
2.60	1.0807	0.9890	100.0	0.5887	0.5180

^a The values in this table, applicable for the Lennard-Jones (6–12) potential, are interpolated from the results of L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1676–1697 (1961). The Monchick–Mason table is believed to be slightly better than the earlier table by J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, and E. L. Spotz, *J. Chem. Phys.*, **16**, 968–981 (1948).

^b This table has been extended to lower temperatures by C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **97**, 7679–7686 (1992). Curtiss showed that at low temperatures, the Boltzmann equation needs to be modified to take into account “orbiting pairs” of molecules. Only by making this modification is it possible to get a smooth transition from quantum to classical behavior. The deviations are appreciable below dimensionless temperatures of 0.30.

^c The collision integrals have been curve-fitted by P. D. Neufeld, A. R. Jansen, and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1100–1102 (1972), as follows:

$$\Omega_{\mu} = \Omega_{\kappa} = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} \quad (\text{E.2-1})$$

$$\Omega_{\mathcal{D},AB} = \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \quad (\text{E.2-2})$$

where $T^* = \kappa T/\varepsilon$.

Tableau.A.1. Potentiel de Lennard-Jones et propriétés critiques de quelques composés

Substance	Molecular Weight <i>M</i>	Lennard-Jones parameters			Critical properties ^{a,h}				
		σ (Å)	ϵ/K (K)	Ref.	T_c (K)	p_c (atm)	\tilde{V}_c (cm ³ /g-mole)	μ_c (g/cm ³ ·s × 10 ⁶)	k_c (cal/cm ³ ·s·K × 10 ⁶)
Light elements:									
H ₂	2.016	2.915	38.0	<i>a</i>	33.3	12.80	65.0	34.7	—
He	4.003	2.576	10.2	<i>a</i>	5.26	2.26	57.8	25.4	—
Noble gases:									
Ne	20.180	2.789	35.7	<i>a</i>	44.5	26.9	41.7	156.	79.2
Ar	39.948	3.432	122.4	<i>b</i>	150.7	48.0	75.2	264.	71.0
Kr	83.80	3.675	170.0	<i>b</i>	209.4	54.3	92.2	396.	49.4
Xe	131.29	4.009	234.7	<i>b</i>	289.8	58.0	118.8	490.	40.2
Simple polyatomic gases:									
Air	28.964 ^f	3.617	97.0	<i>a</i>	132.4 ^f	37.0 ^f	86.7 ^f	193.	90.8
N ₂	28.013	3.667	99.8	<i>b</i>	126.2	33.5	90.1	180.	86.8
O ₂	31.999	3.433	113.	<i>a</i>	154.4	49.7	74.4	250.	105.3
CO	28.010	3.590	110.	<i>a</i>	132.9	34.5	93.1	190.	86.5
CO ₂	44.010	3.996	190.	<i>a</i>	304.2	72.8	94.1	343.	122.
NO	30.006	3.470	119.	<i>a</i>	180.	64.	57.	258.	118.2
N ₂ O	44.012	3.879	220.	<i>a</i>	309.7	71.7	96.3	332.	131.
SO ₂	64.065	4.026	363.	<i>c</i>	430.7	77.8	122.	411.	98.6
F ₂	37.997	3.653	112.	<i>a</i>	—	—	—	—	—
Cl ₂	70.905	4.115	357.	<i>a</i>	417.	76.1	124.	420.	97.0
Br ₂	159.808	4.268	520.	<i>a</i>	584.	102.	144.	—	—
I ₂	253.809	4.982	550.	<i>a</i>	800.	—	—	—	—
Hydrocarbons:									
CH ₄	16.04	3.780	154.	<i>b</i>	191.1	45.8	98.7	159.	158.
CH≡CH	26.04	4.114	212.	<i>d</i>	308.7	61.6	112.9	237.	—
CH ₂ =CH ₂	28.05	4.228	216.	<i>b</i>	282.4	50.0	124.	215.	—
C ₂ H ₆	30.07	4.388	232.	<i>b</i>	305.4	48.2	148.	210.	203.
CH ₃ C≡CH	40.06	4.742	261.	<i>d</i>	394.8	—	—	—	—
CH ₃ CH=CH ₂	42.08	4.766	275.	<i>b</i>	365.0	45.5	181.	233.	—
C ₃ H ₈	44.10	4.934	273.	<i>b</i>	369.8	41.9	200.	228.	—
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	58.12	5.604	304.	<i>b</i>	425.2	37.5	255.	239.	—
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	58.12	5.393	295.	<i>b</i>	408.1	36.0	263.	239.	—
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	72.15	5.850	326.	<i>b</i>	469.5	33.2	311.	238.	—
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	72.15	5.812	327.	<i>b</i>	460.4	33.7	306.	—	—
C(CH ₃) ₄	72.15	5.759	312.	<i>b</i>	433.8	31.6	303.	—	—
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	86.18	6.264	342.	<i>b</i>	507.3	29.7	370.	248.	—
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100.20	6.663	352.	<i>b</i>	540.1	27.0	432.	254.	—
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	114.23	7.035	361.	<i>b</i>	568.7	24.5	492.	259.	—
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	128.26	7.463	351.	<i>b</i>	594.6	22.6	548.	265.	—
Cyclohexane	84.16	6.143	313.	<i>d</i>	553.	40.0	308.	284.	—
Benzene	78.11	5.443	387.	<i>b</i>	562.6	48.6	260.	312.	—
Other organic compounds:									
CH ₄	16.04	3.780	154.	<i>b</i>	191.1	45.8	98.7	159.	158.
CH ₃ Cl	50.49	4.151	355.	<i>c</i>	416.3	65.9	143.	338.	—
CH ₂ Cl ₂	84.93	4.748	398.	<i>c</i>	510.	60.	—	—	—
CHCl ₃	119.38	5.389	340.	<i>e</i>	536.6	54.	240.	410.	—
CCl ₄	153.82	5.947	323.	<i>e</i>	556.4	45.0	276.	413.	—
C ₂ N ₂	52.034	4.361	349.	<i>e</i>	400.	59.	—	—	—
COS	60.076	4.130	336.	<i>e</i>	378.	61.	—	—	—
CS ₂	76.143	4.483	467.	<i>e</i>	552.	78.	170.	404.	—
CCl ₂ F ₂	120.91	5.116	280.	<i>b</i>	384.7	39.6	218.	—	—

^a J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, corrected printing with notes added, Wiley, New York (1964).

^b L. S. Tee, S. Gotoh, and W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 356–363 (1966). The values for benzene are from viscosity data on that substance. The values for other substances are computed from Correlation (iii) of the paper.

^c L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1676–1697 (1961); parameters obtained from viscosity.

^d L. W. Flynn and G. Thodos, *AIChE Journal*, **8**, 362–365 (1962); parameters obtained from viscosity.

^e R. A. Svehla, *NASA Tech. Report R-132* (1962); parameters obtained from viscosity. This report provides extensive tables of Lennard-Jones parameters, heat capacities, and calculated transport properties.

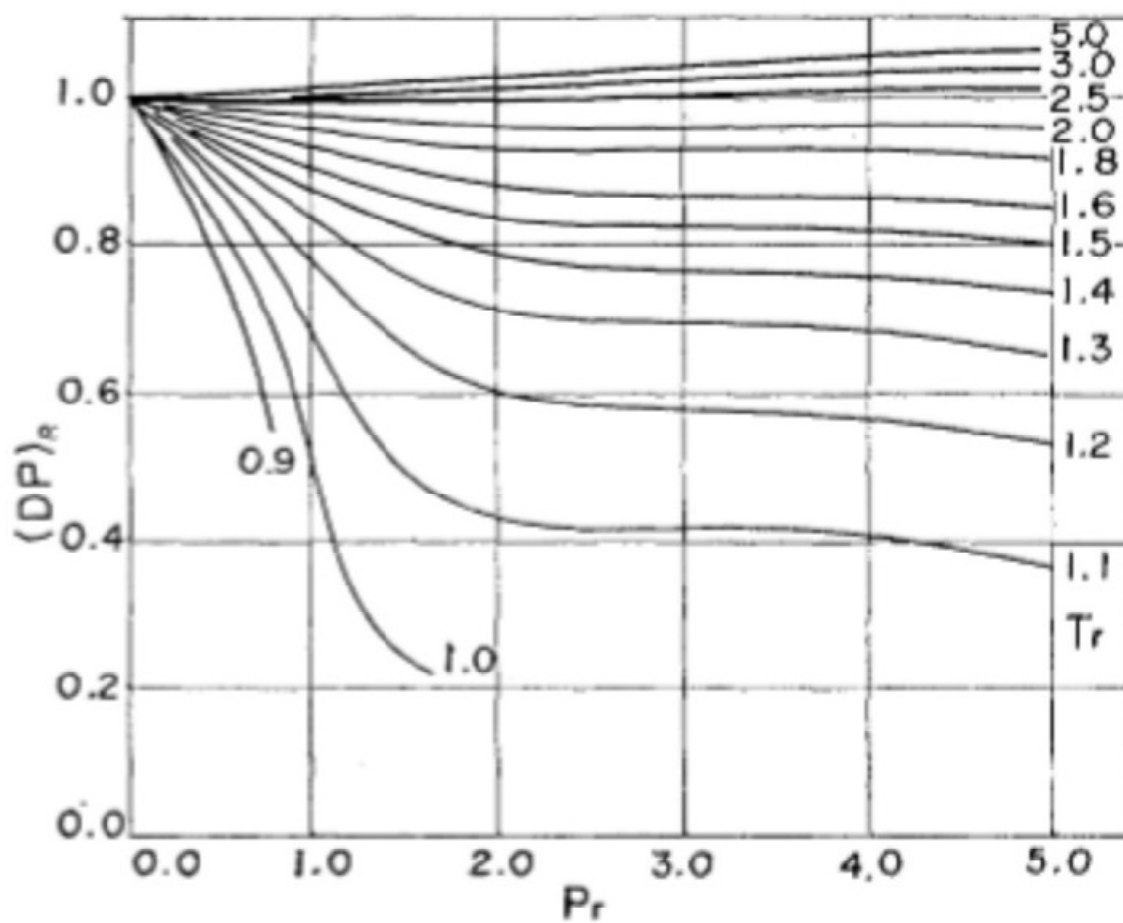
^f Values of the critical constants for the pure substances are selected from K. A. Kobe and R. E. Lynn, Jr., *Chem. Rev.*, **52**, 117–236 (1962); *Amer. Petroleum Inst. Research Proj. 44*, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas (1966); and *Thermodynamic Functions of Gases*, F. Din (editor), Vols. 1–3, Butterworths, London (1956, 1961, 1962).

^g Values of the critical viscosity are from O. A. Hougen and K. M. Watson, *Chemical Process Principles*, Vol. 3, Wiley, New York (1947), p. 873.

^h Values of the critical thermal conductivity are from E. J. Owens and G. Thodos, *AIChE Journal*, **3**, 454–461 (1957).

ⁱ For air, the molecular weight *M* and the pseudocritical properties have been computed from the average composition of dry air as given in COESA, *U.S. Standard Atmosphere 1976*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1976).

Figure A.3. $(P.D)/(P.D)_0$ * en fonction de la pression réduite et de la température réduite pour l'estimation du coefficient de diffusion à haute pression



* $(DP)_R = (P.D)/(P.D)_0$

Takahashi, S. Preparation of a generalized chart for the diffusion coefficients of gases at high pressures, *J. Chem. Eng. Japan*, 7: 417 (1974).

Tableau.A.4. Corrélations de transfert de masse sélectionnées pour les interfaces fluide-fluide, [4]

Situation physique	Equation de base	Variables clés	Remarques
Liquide dans une colonne de garnissage	$k \left(\frac{1}{vg}\right)^{1/3} = 0,0051 \left(\frac{v^0}{av}\right)^{0,67} \left(\frac{D}{v}\right)^{0,5} (ad)^{0,4}$	a : Surface de garnissage / volume du lit d : taille de garnissage nominale	Probablement, la corrélation la plus disponible pour les liquides. Tend à donner des valeurs inférieures à celles à d'autres corrélations Le résultat classique, largement cité, probablement moins réussi que ci-dessus Basé sur d'anciennes mesures de hauteur des unités de transfert (HTU); un est d'ordre un
	$\frac{kd}{D} = 25 \left(\frac{dv^0}{v}\right)^{0,45} \left(\frac{v}{D}\right)^{0,5}$	d : taille de garnissage nominale	
	$\frac{k}{v^0} = a \left(\frac{dv^0}{v}\right)^{-0,3} \left(\frac{D}{v}\right)^{0,5}$	d : taille de garnissage nominale	
Gaz dans une colonne de garnissage	$\frac{k}{aD} = 3,6 \left(\frac{v^0}{av}\right)^{0,70} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3} (aD)^{-2,0}$	a : Surface de garnissage / volume du lit d : taille de garnissage nominale	Probablement, la meilleure corrélation pour les gaz Encore une fois, le résultat classique le plus largement cité
	$\frac{kd}{D} = 1,2 (1 - \varepsilon)^{0,36} \left(\frac{dv^0}{v}\right)^{0,64} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	d : taille de garnissage nominale ε : fraction de vide du lit	
Bulles de gaz pur dans un réservoir agité	$\frac{kd}{D} = 0,13 \left(\frac{(P/V)d^4}{\rho v^3}\right)^{1/4} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	d : diamètre des bulles P/V : puissance de l'agitateur par volume	Note : k ne dépend pas de la taille des bulles
Bulles de gaz pur dans un réservoir non agité	$\frac{kd}{D} = 0,31 \left(\frac{d^3 g \Delta\rho/\rho}{v^2}\right)^{1/3} \left(\frac{v}{D}\right)^{1/3}$	d : diamètre des bulles $\Delta\rho$: différence de densité entre les bulles et le fluide environnant	Gouttes de 0,3 cm de diamètre ou plus
Petites gouttes liquides qui montent dans une solution non agitée.	$\frac{kd}{D} = 1,13 \left(\frac{dv^0}{D}\right)^{0,8}$	d : diamètre des bulles v^0 : vitesse de chute	Ces petites gouttes se comportent comme des sphères rigides
Film liquide tombant	$\frac{kz}{D} = 0,69 \left(\frac{zv^0}{D}\right)^{0,5}$	z : position le long du film v^0 : vitesse moyenne du film	Fréquemment brodé et embelli