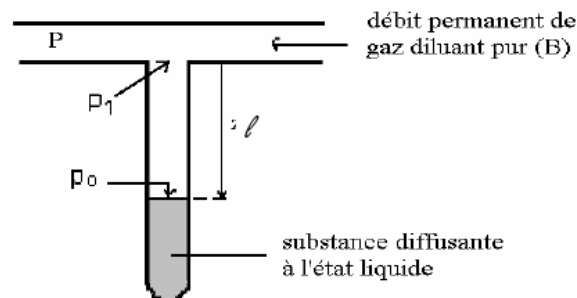


Exercice 01 :

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



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

a) Donner l'expression du flux molaire ϕ_A^* qui traverse la section du tube vertical en fonction du niveau l , de la pression totale P et des pressions partielles p_1 et p_0 du soluté. Pour tenir compte de l'effet de bord causé par le raccordement des tubes en T, on considère que la longueur de diffusion est non pas l mais $l-\delta$, δ ne dépendant que du débit de gaz diluant.

b) Appeler v_1 le volume molaire de la substance diffusante à l'état liquide et exprimer la conservation de la matière en faisant un bilan infinitésimal dans le temps. En déduire une relation simple entre Δl et $t/\Delta l$, Δl représentant l'abaissement du niveau liquide entre $t=0$ (niveau l_0) et l'instant t (niveau l) qui permet, facilement, d'obtenir le coefficient de diffusion cherché.

A.N.: Pour la diffusion du pentane dans l'azote, on a obtenu les résultats suivants à $T=31,4^\circ\text{C}$ et $P=770$ mmHg :

tension de vapeur du pentane, $p_0 = 645$ mmHg.

Le débit d'azote (150 cm³/mn pour un tube de 10 mm) est suffisant pour que $p_1 \cong 0$.

$l_0 = 2,75$ cm $v_1 = 117,05$ cm³/mol

c) Evaluer D_{AB} , coefficient de diffusion du pentane dans l'azote à $31,4^\circ\text{C}$ et sous 770 mmHg et évaluer la correction d'effet de bord.

Les lectures au cathétomètre sont effectuées à $0,01$ cm près. La correction d'effet de bord est-elle significative ?

On donne les résultats expérimentaux sous forme $\Delta l = f(t/\Delta l)$

t (heures)	Δl (cm)	$t/\Delta l$ (h/cm)
5	3,28	1,524
12	5,94	2,02
25	9,39	2,66
40	12,41	3,22
60	15,66	3,83
80	18,42	4,34
100	20,85	4,79

Le régime est quasi-stationnaire et sans réaction chimique.

Exercice 02 :

Retrouver l'équation de conservation de la masse pour un constituant d'un mélange dans un réacteur chimique ouvert, en utilisant un volume infinitésimal $dx.dy.dz$.

Exercice 03 :

La diffusivité du CCl_4 à travers l'oxygène est déterminée à l'aide d'une cellule d'Arnold en régime quasi-stationnaire. La cellule ayant une section de $0,82 \text{ cm}^2$, fonctionne à 273 K et sous une pression de 755 mmHg . La couche de diffusion a une épaisseur initiale de $17,1 \text{ cm}$.

Si $0,0208 \text{ cm}^3$ de CCl_4 s'est évaporé en 10 heures, calculer la diffusivité de CCl_4 dans O_2 .

On donne : pression de vapeur du CCl_4 à 273 K égale à 33 mmHg .

masse volumique du CCl_4 liquide $\rho_l = 1,59 \text{ g/cm}^3$

La concentration de CCl_4 est négligeable au sommet du tube.

Exercice 04 :

Deux ballons de volume V_1 et V_2 sont, à l'origine des temps, remplis sous la pression atmosphérique l'un, d'un gaz A pur (V_1) et l'autre, d'un gaz B pur (V_2) ou d'un mélange de A et B. Le capillaire qui les unit est ouvert ensuite et on suit la concentration dans le ballon 2 (par chromatographie). On donne :

$$V_1 = V_2 = 1 \text{ litre} ; L = 10 \text{ cm} ; d = 2 \text{ mm}$$

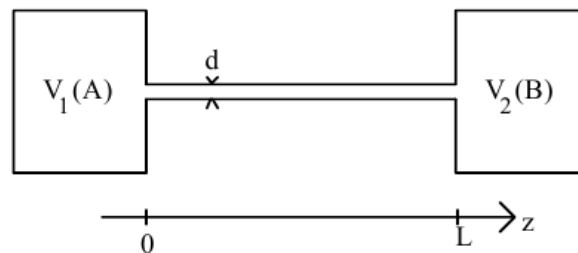
Le gaz A dans le ballon 1 est de l'hydrogène et le gaz B de l'air. L'appareil est à la pression atmosphérique et à la température de 25°C .

$$\text{à } t = 0 \quad \begin{cases} p_A \text{ dans } V_1 \text{ est } p_{A10} = 1 \text{ atm} \\ p_A \text{ dans } V_2 \text{ est } p_{A20} = 0 \end{cases}$$

à $t = 66\text{h } 42\text{mn}$, p_A dans V_2 est $p_{A2} = 0,189\text{ atm}$.

Le volume du capillaire est négligeable devant V_1 et V_2 et on supposera le processus quasi-stationnaire.

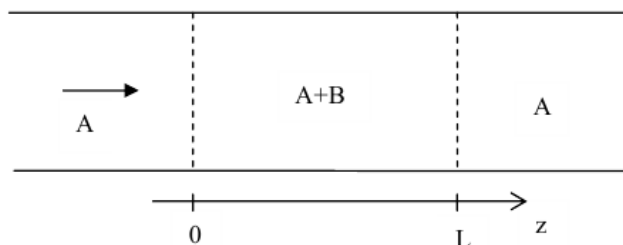
- 1) Trouver l'expression du flux molaire de A.
- 2) Ecrire le bilan molaire de A (microscopique).
- 3) Calculer le coefficient de diffusion D_{AB} .



Exercice 05 :

Dans une conduite cylindrique de section S , on envoie un gaz A qui va rencontrer un gaz B emprisonné entre deux membranes semi-perméables distantes de L .

- 1) Trouver l'expression du flux de A.
- 2) Calculer, en régime stationnaire, le temps au bout duquel on récupère une masse m_A à l'extrémité de la conduite.



Les compositions à l'entrée et à la sortie de la zone "L" sont, respectivement, 10 % et 4 % en mole.

$P = 1\text{ atm}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $L = 30\text{ cm}$; $S = 80\text{ cm}^2$; $m_A = 10\text{ g}$

$D_{AB} = 0,965\text{ cm}^2/\text{s}$; $M_A = 44\text{ g/mol}$; $M_B = 28\text{ g/mol}$

Exercice 01 :

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

Le gaz B est donc stagnant ($\vec{\phi}_A^* = \vec{0}$).

La diffusion étant unidirectionnelle, on aura :

$$\vec{\phi}_A^* = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \phi_A^* \end{pmatrix} \quad \overline{\text{grad}}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial y_A / \partial z \end{pmatrix}$$

Suivant z, on a donc :

$$\phi_A^* = y_A \phi_A^* - CD_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z} \quad (\text{II.1})$$

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

$$(\text{II.1}) \Leftrightarrow \phi_A^* (1 - y_A) = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} \Leftrightarrow \phi_A^* dz = -CD_{AB} \frac{dy_A}{1 - y_A}$$

En intégrant dans la zone de diffusion, on obtient :

$$\int_{\delta}^{\ell} \phi_A^* dz = - \int_{y_{A1}}^{y_{Ao}} CD_{AB} \frac{dy_A}{1 - y_A} \quad (\text{II.2})$$

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

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

$$\text{div} \vec{\phi}_A^* - r_A^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$$

avec

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

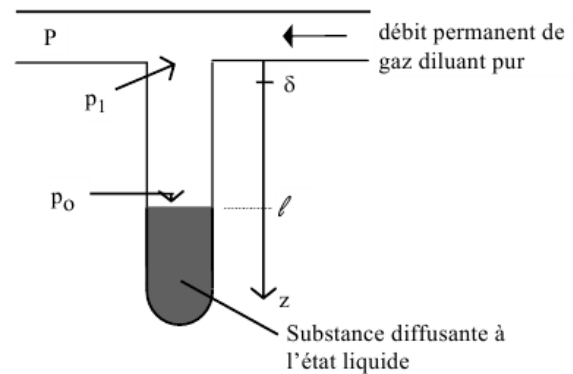
On obtient :

$$\text{div} \vec{\phi}_A^* = \frac{\partial \phi_{Az}^*}{\partial z} = \frac{\partial \phi_A^*}{\partial z} = \frac{d\phi_A^*}{dz} = 0 \Rightarrow \phi_A^* = \text{constante}$$

L'équation (II.2) devient :

$$\phi_A^* \int_{\delta}^{\ell} dz = -CD_{AB} \int_{y_{A1}}^{y_{Ao}} \frac{dy_A}{1 - y_A} \rightarrow \phi_A^* (\ell - \delta) = CD_{AB} \text{Log} \frac{1 - y_{Ao}}{1 - y_{A1}}$$

En utilisant les pressions, on obtient :

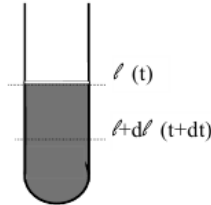


avec $y_{A0} = \frac{p_0}{P}$, $y_{A1} = \frac{p_1}{P}$

$$\phi_A^* = \frac{PD_{AB}}{RT(\ell - \delta)} \text{Log} \frac{P - p_0}{P - p_1} \quad (\text{équation de STEPHAN})$$

b) Ecrivons le bilan de matière à la surface du liquide entre l'instant t et l'instant $t+dt$:

$$\left(\begin{array}{l} \text{La quantité de A} \\ \text{liquide qui a disparu} \\ \text{pendant } dt \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{La quantité de A} \\ \text{vapeur qui a diffusé} \\ \text{pendant } dt \end{array} \right)$$



Soit :

$$dN_{A\ell} = C_{A\ell} dV = \frac{1}{v_1} S d\ell = -\phi_A^* S dt \quad (\text{II.3})$$

$C_{A\ell}$: concentration de A à l'état liquide

S: section du tube

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

$$\phi_A^* = \frac{K}{\ell - \delta} \quad (K \text{ est une constante})$$

L'équation (II.3) devient :

$$\frac{1}{v_1} d\ell = -\frac{K}{\ell - \delta} dt \Leftrightarrow (\ell - \delta) d\ell = -K v_1 dt$$

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

$$\int_{\ell_0}^{\ell} (\ell - \delta) d\ell = -K v_1 \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{2} ((\ell - \delta)^2 - (\ell_0 - \delta)^2) = -K v_1 t$$

$$(\ell - \delta + \ell_0 - \delta)(\ell - \delta - \ell_0 + \delta) = -2K v_1 t \Leftrightarrow (\ell + \ell_0 - 2\delta)(\ell - \ell_0) = -2K v_1 t$$

$$(\ell + \ell_0 - 2\delta - \ell_0 + \ell_0) \Delta\ell = -2K v_1 t \Leftrightarrow (\Delta\ell - 2\delta + 2\ell_0) \Delta\ell = -2K v_1 t$$

$$\Delta\ell = -2K v_1 \frac{t}{\Delta\ell} - 2(\ell_0 - \delta)$$

On obtient donc une droite $\Delta\ell = f\left(\frac{t}{\Delta\ell}\right)$ de pente $(-2K v_1)$ et d'ordonnée à l'origine $(-2(\ell_0 - \delta))$

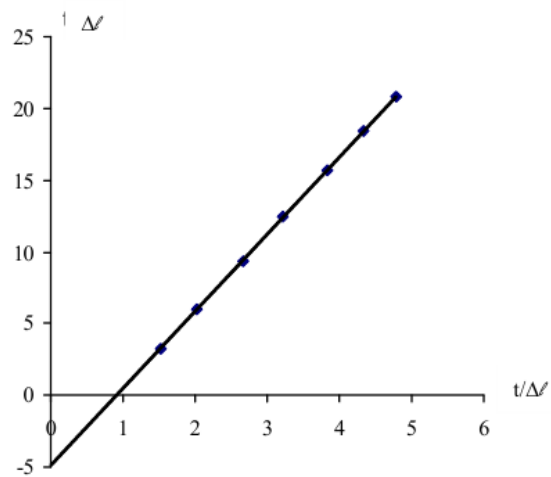
c) La figure ci-dessous représente la courbe expérimentale qui est une droite. L'exploitation de cette droite donne :

$$-2K v_1 = a \cong 5,4 \text{ cm}^2 / \text{h} \quad \text{et} \quad -2(\ell_0 - \delta) = b \cong -4,9 \text{ cm}$$

$$a = -2K v_1 = -\frac{2PD_{AB} v_1}{RT} \text{Ln} \frac{P - p_0}{P - p_1} \Rightarrow D_{AB} = -\frac{aRT}{2P v_1 \text{Ln} \frac{P - p_0}{P - p_1}}$$

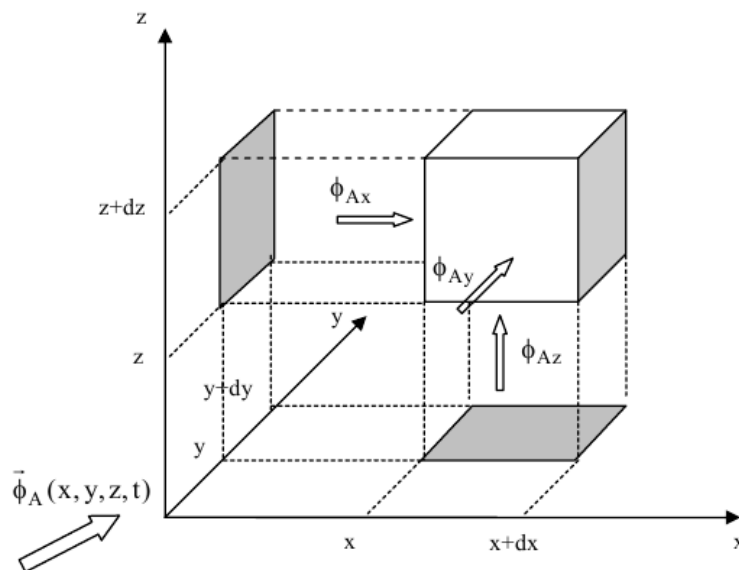
$$D_{AB} = -\frac{5,4 \times 82 \times 304,4}{2 \times \frac{770}{760} \times 117,05 \times 3600 \times \text{Ln} \frac{770 - 645}{770 - 0}} = 0,086 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$b = -2(\ell_0 - \delta) \Rightarrow \delta = \ell_0 + \frac{b}{2} = 2,75 - \frac{4,9}{2} = 0,3 \text{ cm}$$



La valeur de δ étant égale à 30 fois la précision de mesure, elle est donc significative et ne peut être négligée.

Exercice 02 :



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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{entrant} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{sortant} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{produit} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{accumulé} \end{array} \right\}$$

Le volume élémentaire étant imaginaire, ses frontières peuvent être traversées par la matière. A cet effet, pour les débits entrant et sortant, on doit tenir compte des 3 directions.

- Débit de A entrant:

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

- Débit de A sortant:

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

- Débit de A produit:

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

- Débit de A accumulé

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

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

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

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

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

Ecrivons le bilan après avoir divisé tous les termes par l'expression $dx dy dz$:

$$-\left(\frac{\partial \phi_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial \phi_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial \phi_{Az}}{\partial z}\right) + r_A = \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} \Leftrightarrow -\text{div} \vec{\phi}_A + r_A = \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t}$$

Exercice 03 :

a) Faisons un bilan du CCl_4 (A) entre les instants t et $t+dt$ (voir exercice 1) :

$$dm_{A1} = \rho_{A1}dV = \rho_{A1}S \cdot dl = -\phi_A S \cdot dt = -M_A \phi_A^* S \cdot dt$$

L'expression du flux est donnée par l'équation de STEFAN suivante :

$$\phi_A^* = \frac{PD_{AB}}{RTl} \text{Log} \frac{P - p_{Ao}}{P - p_{A1}} = \frac{K}{l} \quad (K = \text{Cte})$$

ce qui donne :

$$\rho_{A1} dl = -\frac{K \cdot M_A}{l} \cdot dt \Rightarrow \int_0^t dt = -\frac{\rho_{A1}}{K \cdot M_A} \int_{l_i}^{l_f} l \cdot dl$$

$$t = -\frac{\rho_{A1}}{2 \cdot K \cdot M_A} \left((l_f)^2 - (l_i)^2 \right) = -\frac{\rho_{A1} \cdot R \cdot T}{2 \cdot P \cdot D_{AB} M_A \text{Log} \frac{P - p_{Ao}}{P - p_{A1}}} \left((l_f)^2 - (l_i)^2 \right)$$

$$\Rightarrow D_{AB} = -\frac{\rho_{A1} \cdot R \cdot T}{2 \cdot P \cdot t \cdot M_A \text{Log} \frac{P - p_{Ao}}{P - p_{A1}}} \left((l_f)^2 - (l_i)^2 \right)$$

On a : $l_f = l_i + \Delta l = l_i + \frac{\Delta V}{S} = 17,1 + \frac{0,0208}{0,82} = 17,125 \text{ cm}$

$$D_{AB} = -\frac{1,59 \times 82 \times 273}{2 \times \frac{755}{760} \times 10 \times 3600 \times 154 \times \text{Log} \frac{755 - 33}{755 - 0}} \left((17,125)^2 - (17,1)^2 \right) = 0,0628 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Exercice 04 :

1) Hypothèse : on suppose la concentration homogène dans chaque ballon (présence d'agitation), ce qui veut dire que la zone de diffusion se limite au tube. On a donc une diffusion unidirectionnelle.

Le système étant fermé, la vitesse du barycentre u^* est donc nulle et on a une contre-diffusion équimolaire. Soit :

$$\phi_A^* = C_A u^* + J_A = J_A = -CD_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad (\text{régime quasi-stationnaire})$$

La température T et la pression totale P étant constantes, C et D_{AB} sont constants. De plus, le flux est quasi-constant (d'après l'équation de conservation de A). L'expression du flux est obtenue par intégration :

$$\phi_A^* \int_0^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} dy_A \rightarrow \phi_A^* = \frac{CD_{AB}}{L} (y_{A1} - y_{A2}) = \frac{D_{AB}}{L} (C_{A1} - C_{A2})$$

2) Exprimons le bilan molaire de A entre les instants t et t+dt

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de A} \\ \text{qui quitte } V_1 \\ \text{durant dt} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de A} \\ \text{qui diffuse dans} \\ \text{le tube durant dt} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de A} \\ \text{qui arrive dans} \\ V_2 \text{ durant dt} \end{array} \right\}$$

ce: qui donne

$$-dN_{A1} = -V_1 dC_{A1} = \phi_A^* S \cdot dt = dN_{A2} = V_2 dC_{A2}$$

- le signe (-) est dû au fait que lorsque t_1 augmente, N_{A2} augmente et N_{A1} diminue
- S étant la section du tube capillaire

3) Pour obtenir D_{AB} , on intègre le bilan entre t=0 et t=66 h 42 min

$$V_2 dC_{A2} = \phi_A^* S \cdot dt = \frac{D_{AB} S}{L} (C_{A1} - C_{A2}) \Rightarrow \int_0^{t_1} dt = \frac{V_2 L}{S \cdot D_{AB}} \int_{C_{A20}}^{C_{A2t_1}} \frac{dC_{A2}}{C_{A1} - C_{A2}}$$

On ne peut intégrer le second membre puisque C_{A1} est variable; on doit donc exprimer C_{A1} en fonction de C_{A2} et ceci est possible en intégrant le premier et le dernier terme du bilan entre 0 et t:

$$\text{Soit : } -V_1 \int_{C_{A10}}^{C_{A1}} dC_{A1} = V_2 \int_{C_{A20}}^{C_{A2}} dC_{A2} \Leftrightarrow C_{A10} - C_{A1} = C_{A2} - C_{A20} \quad (V_1 = V_2)$$

$$\text{Ce qui donne : } C_{A1} = C_{A10} - C_{A2} \quad (C_{A20} = 0)$$

$$\text{On aura : } \int_0^{t_1} dt = \frac{V_2 L}{S \cdot D_{AB}} \int_{C_{A20}}^{C_{A2t_1}} \frac{dC_{A2}}{C_{A10} - 2C_{A2}} \Leftrightarrow t_1 = -\frac{1}{2} \frac{V_2 L}{S \cdot D_{AB}} \text{Log} \frac{C_{A10} - 2C_{A2t_1}}{C_{A10} - 2C_{A20}}$$

$$\text{avec } C_A = \frac{p_A}{RT} \quad \text{ce qui donne : } t_1 = -\frac{1}{2} \frac{4V_2 L}{\pi d^2 \cdot D_{AB}} \text{Log} \frac{p_{A10} - 2p_{A2t_1}}{p_{A10} - 2p_{A20}}$$

a.n. :

$$D_{AB} = -\frac{2V_2 L}{\pi d^2 t_1} \text{Log} \frac{p_{A10} - 2p_{A2t_1}}{p_{A10} - 2p_{A20}} = -\frac{2 \times 10^3 \times 10}{\pi \times (0,2)^2 \times 240120} \text{Log} \frac{1 - 2 \times 0,189}{1 - 2 \times 0} = 0,314 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Exercice 05 :

1- Le gaz B étant prisonnier entre les deux membranes, il est donc stagnant ($\phi_B^* = 0$). On obtient, d'après les exercices précédents :

$$\phi_A^* \int_0^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A0}}^{y_{AL}} \frac{dy_A}{1-y_A} \rightarrow \phi_A^* = \frac{CD_{AB}}{L} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}} = \frac{PD_{AB}}{RTL} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}}$$

2- Le bilan massique de A entre les instants t et t+dt s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A récupéré} \\ \text{durant dt} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A qui} \\ \text{a diffusé durant dt} \end{array} \right\}$$

soit :
$$dm_A = \phi_A \cdot S \cdot dt = M_A \cdot \phi_A^* \cdot S \cdot dt$$

En régime stationnaire, l'intégration du bilan donne :

$$m_A = M_A \cdot \phi_A^* \cdot S \cdot t \Leftrightarrow t = \frac{m_A}{M_A \cdot \phi_A^* \cdot S} = \frac{m_A RTL}{M_A PD_{AB} S \cdot \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}}}$$

a.n. :
$$t = \frac{10 \times 82 \times 298 \times 30}{44 \times 1 \times 0,965 \times 80 \times \text{Log} \frac{1-0,04}{1-0,10}} = 33440 \text{ s}$$