

Chapitre 3

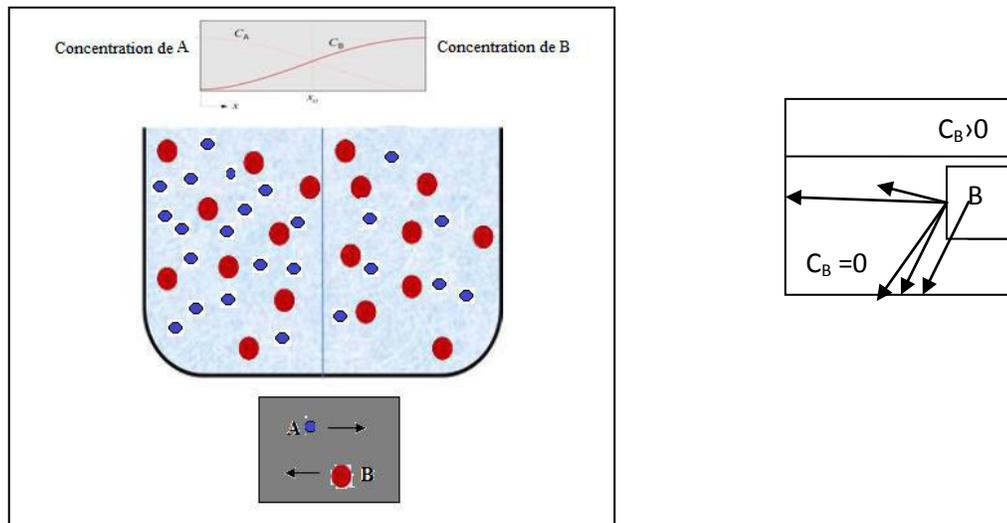
III. Généralités Sur Les Transferts De Matière

Introduction

Considérons deux compartiments adjacents contenant deux gaz différents a et b qui sont *à la même température T et la même pression P* , séparés par une paroi coulissante. Lorsqu'on fait glisser la paroi, les gaz "diffusent" de leur récipient d'origine vers le récipient voisin.

La diffusion dans le sens de concentration faible induit le transport net des molécules A vers la droite et les molécules B vers la gauche.

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



Un exemple classique de diffusion est l'ouverture d'une bouteille de parfum : même dans une pièce sans aucun courant d'air on perçoit assez rapidement une odeur agréable dans toute la pièce.

De manière générale, les phénomènes de diffusion concernent des systèmes hors équilibre ; des hétérogénéités (de température, de vitesse, de concentration) vont entraîner un transfert (d'énergie, de quantité de mouvement, de particules) d'une région du système vers une autre : ces transferts sont une manifestation du Second Principe de la thermodynamique, de son aspect probabiliste. Ils sont à l'origine de l'irréversibilité de ces phénomènes.

III.1 Définition

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

Le phénomène de transfert de matière par diffusion opère dès qu'il y a une différence de concentration. C'est un phénomène spontané, irréversible et incontournable (phénomène dispersif) conduisant à un équilibre, se produisant par suite de l'agitation thermique des molécules.

Au sens large, la diffusion désigne des transferts obéissants aux lois de Fick, s'il existe une différence de concentration dans l'espace, par exemple entre deux compartiments séparé par une membrane perméable (laissant passer le solvant comme le soluté), il va y avoir, au cours du temps, un déplacement de la matière, du compartiment concentré vers le moins concentré, comme l'indique

III.1.1 Définitions de la concentration.

La concentration est exprimée en termes de masse volumique qui mesure la masse occupant l'unité de volume. Pour un mélange, on a :

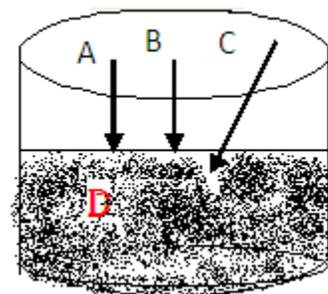
- masse volumique partielle : la masse de composé(i)/
unité de volume

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \text{ avec } \sum_{i=1} \rho_i = \rho \text{ ou } \rho \text{ masse volumique du mélange}$$

- fraction massique ou titre massique qui représente la masse de composant (i) par unité de masse de mélange

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{\rho_i}{\rho}$$

- concentration molaire C_i ou densité molaire : C'est le nombre de mole de composé (i),



de masse molaire M_i par unité de volume

$$C_i = \frac{N_i}{V} = \frac{\rho}{M} \text{ avec } M \text{ masse molaire moyenne du mélange}$$

$$- \text{fraction molaire : } y_i = \frac{C_i}{C} = \frac{N_i}{N_{tot}}$$

où N_i le nombre de moles du constituant i , défini par la relation suivante :

$$N_i = \frac{m_i}{M_i}$$

avec M_i la masse molaire de l'espèce i . Pour un gaz parfait et d'après la loi de Dalton, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles. Soit :

$$\text{Avec } P_{tot} = \sum_i P_i$$

$$P_i = y_i * P_{tot}$$

III.1.2 Vitesse et Flux

➤ Vitesse

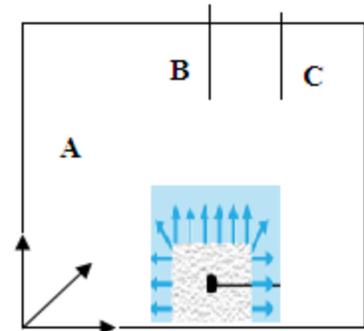
\vec{V}_i : C'est la vitesse moyenne du molécule de composant (i) par rapport à un system de cordonné fixe dans l'espace.

\vec{V} : C'est la vitesse moyenne massique du mélange

$$\vec{V} = \frac{\sum_i^n \rho_i \vec{V}_i}{\sum \rho_i} \text{ pour un mélange binaire A et B}$$

$$\vec{V} = \frac{\rho_A \vec{V}_A + \rho_B \vec{V}_B}{\rho} \text{ (Kg/m}^2 \cdot \text{s)}$$

\vec{V}^* = C'est la vitesse moyenne molaire du mélange (vitesse d'ensemble définit par :



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

$$\vec{V}^* = \frac{C_A \vec{V}_A + C_B \vec{V}_B}{C}$$

Le produit $C\vec{V}^*$: représente le taux auquel les molécules passent dans une section unitaire perpendiculaire à la direction de la vitesse (\vec{V}^*).

$(\vec{V}_i^* - \vec{V}^*)$: C'est la vitesse de diffusion du composant (i) par rapport à la grande vitesse (\vec{V}^*).

➤ Flux

On appelle flux la quantité de matière qui traverse une section droite de canalisation par unité de temps qui peut être exprimé par unité de masse ou unité molaire. Le flux peut être :

1. Relatif par rapport un system de cordonné fixe dans l'espace

$$\vec{n}_i = \rho_i \vec{V}_i; \text{ Flux massique et } \vec{N}_i = C_i \vec{V}_i \text{ le flux molaire}$$

2. Relatif par rapport à la vitesse moyenne massique

$$\text{Flux massique } \vec{j}_i = \rho_i (\vec{V}_i - \vec{V}); \text{ Flux molaire } \vec{J}_i = C_i (\vec{V}_i - \vec{V})$$

3. Relatif par rapport à la vitesse moyenne molaire

$$\text{Flux massique } \vec{j}^* = \rho_i (\vec{V}_i^* - \vec{V}^*); \text{ Flux molaire } = \vec{J}^* = C_i (\vec{V}_i^* - \vec{V}^*)$$

Remarque

L'utilisation d'une de ces formes serai suffisante pour traiter les problèmes de diffusion.

Le flux molaire partiel d'un constituant(i) peut s'écrire aussi $\vec{N}_i = C_i \vec{V}^* + \vec{j}^*$. La dernière expression distingue entre l'advection et la diffusion

$$\sum_i J_i^* = 0 \quad \sum_i J_i = 0$$

$$\vec{J}_i^* = \vec{N}_i - X_i \sum_{j=1}^n \vec{N}_j$$

III.2 Transport par diffusion

Considérons un milieu qui est à la fois immobile (aucun écoulement d'ensemble) et tranquille (aucun remous ni tourbillon). Les seuls mouvements possibles se font à l'échelle moléculaire.

L'agitation thermique des molécules, des ions ou des électrons libres au sein de la matière, entraîne des évolutions macroscopiques de systèmes, que nous décrivons par des lois à notre échelle, dont les plus simples sont les lois linéaires.

En effet, le transfert de matière par diffusion se présente comme le mécanisme de transport d'un constituant dans un milieu stagnant, sous l'effet d'un écart dans la distribution spatiale de concentration par rapport à l'équilibre. Ce flux molaire diffusif de la matière est proportionnel au gradient de concentration et à l'aire de la surface perpendiculaire à la direction de déplacement des particules du fluide.

Lois de Fick pour un system binaire

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \overrightarrow{\text{grad}} \rho_A$$

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \rho \overrightarrow{\text{grad}} \omega_A$$

$$\vec{J}_A^* = D_{AB} \overrightarrow{\text{grad}} C X_A = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)$$

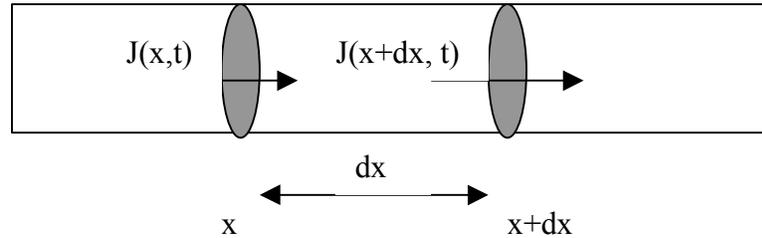
$$\vec{J}_A^* = D_{AB} C \overrightarrow{\text{grad}} X_A$$

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

ou

$$J = -\text{Di} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial c_i}{\partial y} + \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad \text{dans le cas général}$$

si la concentration de l'espèce varie au cours du temps, c'est-à-dire en régime de diffusion non stationnaire alors

$$j(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}$$


Où D_{AB} est la diffusivité de A dans le mélange (A+B). Généralement, la diffusivité des gaz est plus importante que la diffusivité des liquides. Cette équation est dite 1ère loi de Fick de diffusion. On note qu'elle est identique aussi bien à l'équation de Fourier de conduction thermique qu'à l'équation de Newton de viscosité et que dans des conditions analogues (conditions aux limites identiques), les solutions sont parfaitement superposables.

Par ailleurs, le mouvement du fluide est un facteur qui contribue à la promotion des phénomènes de transfert de matière : C' est la convection de matière. Par analogie à la loi de Newton de refroidissement, le flux molaire par convection est exprimé par l'équation :

$$\dot{N}_{Conv} = kA_p (C_p - C_\infty)$$

où k est le coefficient de transfert de matière lequel dépend de :

- La vitesse de l'écoulement du fluide ;
- Propriétés physiques du fluide ;
- Géométrie de la conduite.

On distingue la convection naturelle et la convection forcée

La convection naturelle : la convection naturelle est due à la gravité, et implique des différences de densité qui peuvent être causées par une différence de température ou une différence de concentration dans un milieu homogène.

La convection forcée : ce mode de transfert est dû à la présence d'une force externe dont le plus souvent est d'origine mécanique (différence de niveau , pompe....etc).

Le Coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion de matière est une grandeur physique déterminée expérimentalement. Pour les gaz dilués, D_{AB} est indépendant de la composition du mélange et croît avec la température alors qu'il décroît avec la pression. Pour les gaz, on a établi une loi empirique de la forme :

$$D_{AB} \propto \frac{T^{(3/2)}}{P}$$

de sorte qu'il est possible d'estimer la valeur de D_{AB} pour toute autre condition, soit :

$$\frac{(D_{AB})_2}{(D_{AB})_1} = \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{(3/2)}$$

Tableau 4 : Coefficients de diffusion binaire ($10^{+6} * D_{AB}$) de certains gaz dans l'air à pression atmosphérique.

T(K)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
O ₂	0,95	1,88	5,25	4,75	6,46	8,38	10,50	12,60	15,20
CO ₂	0,74	1,57	2,63	3,85	5,37	6,84	8,57	10,50	12,40
H ₂	3,75	7,77	12,50	17,10	24,40	31,70	39,30	47,70	56,90

Pour le système air eau, on utilisera l'équation suivante pour déterminer la diffusivité de matière :

$$D_{air-H_2O} = 1,87 * 10^{-10} \left(\frac{T^{2,072}}{P} \right) \quad (m^2 / sec) , P \text{ en atm et } T \text{ en Kelvin } (280 < T < 450K)$$

Le gradient de concentration peut être responsable d'une diffusion thermique : C'est l'effet de Soret. Toutefois, dans les pores d'un solide où les dimensions sont plus faibles par rapport au libre parcours moyen des molécules du gaz, la diffusion est dite de type Knudsen. Si la taille des molécules est comparable aux dimensions moyennes du pore, alors elles peuvent migrer par saut d'un site à l'autre sur la paroi du pore. Dans ce cas, on parle de diffusion surfacique. Certains gaz sont faiblement solubles dans les liquides (air dans l'eau) et pour des solutions diluées, la composition de la phase liquide obéit à la loi de Henry qui s'écrit :

$$x_i|_{liq} = \frac{P_i|_{gaz}}{H}$$

où H est la constante de Henry. Elle est fonction de la température exclusivement. La combinaison des lois de Dalton et de Henry permet d'établir une relation entre la composition des deux phases en équilibre, soit :

$$P_i|_{gaz} = y_i P_{tot} = x_i P_i^{Sat}$$

Avec P_i^{Sat} est la tension de la vapeur saturante de l'espèce i à la température T. Il en découle que la concentration de l'espèce i dans le solide à l'interface $C_i|_{solide}$ est proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse. D'où :

$$C_i|_{solide} = S * P_i|_{gaz}$$

S est la solubilité du constituant i dans le mélange. De façon similaire, on définit la perméabilité d'un gaz $\left[\frac{kmol}{sec. bar} \right]$ pour mesurer son aptitude à pénétrer dans la phase solide.

$$P = S * D_{AB}$$

Exemple 1: Soit un réservoir en nickel contenant de l'hydrogène gazeux à $T=358$ K et sous une pression $P=300$ kPa. Calculer les flux molaire et massique de l'hydrogène dans le nickel à l'interface ? (**Indications** : $M_{H_2}=2$ g/mole, $S=0,0090$ kmole/m³.bar).

Solution : La pression est exprimée en bar : $P=300$ kPa=3bar.

$$C_i|_{solide} = S * P_i|_{gaz} = 0,0901 * 3 = \mathbf{0,027 \text{ kmol/m}^3}$$

$$\rho_{H_2} = 0,027 * 2 = 0,054 \text{ kg/m}^3.$$

III.3 Diffusion matière dans un milieu en mouvement

De tels cas se présentent dans le phénomène d'évaporation de l'eau à partir d'un lac d'eau, à ciel ouvert, sous l'influence de la circulation du vent laquelle implique une diffusion dans un milieu en mouvement. En fonction des cas, on distingue :

-1) Milieu homogène sans mouvement apparent du fluide : $\Rightarrow \dot{N}_A = \dot{N}_B = 0$

-2) Milieu homogène avec mouvement apparent du fluide :

$$\Rightarrow \begin{cases} \dot{N}_A = C_A v_A^{moy} A \\ \dot{N}_B = C_B v_B^{moy} A \\ \dot{N}_{tot} = C_A v_A^{moy} A + C_B v_B^{moy} A \end{cases}$$

-3) Milieu hétérogène sans mouvement apparent du fluide :

$$\Rightarrow v_A|_{diff} = -v_B|_{diff}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \dot{N}_A = C_A v_A^{diff} A \\ \dot{N}_B = C_B v_B^{diff} A \end{cases}$$

-3) Milieu hétérogène avec mouvement apparent du fluide :

$$\Rightarrow \begin{cases} \dot{N}_A = C_A v_A^{diff} A \\ \dot{N}_B = C_B v_B^{diff} A \\ \dot{N}_{tot} = \dot{N}_A + \dot{N}_B \end{cases}$$

La vitesse des espèces en un point est la vitesse de diffusion moyenne d'un groupe de molécules sous l'influence d'un gradient de concentration. Ainsi, le flux massique s'écrit :

$$\dot{m} = \rho v A$$

Dans un mélange, le principe de conservation de la matière est exprimé par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{tot} &= \dot{m}_A + \dot{m}_B \\ \Rightarrow \rho v A &= \rho_A v_A A + \rho_B v_B A \\ \Rightarrow v &= \frac{\rho_A v_A + \rho_B v_B}{\rho} = \omega_A v_A + \omega_B v_B \end{aligned}$$

V est la vitesse barycentrique moyenne du fluide. Elle est nulle pour un fluide stagnant.

En toute rigueur, elle est la superposition de :

- vitesse moyenne de l'écoulement propre du fluide ;
- vitesse de diffusion propre des espèces du fluide.

$$v_A = v + v_A^{diff}$$

Le flux massique total de matière est :

$$\begin{aligned} \dot{m}_A &= \rho_A v_A A = \rho_A A^* (v + v_A^{diff}) \\ &= \dot{m}_A^{Diff} + \dot{m}_A^{onv} \end{aligned}$$

Il ressort que la densité de flux global de transfert de matière a pour expression :

$$\begin{aligned} \dot{J}_A &= \rho_A v_A = \frac{\rho_A}{\rho} \rho^* v + \rho_A v_A^{diff} \\ &= \omega_A^* \left(\dot{J}_A + \dot{J}_B \right) - \rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dx} \end{aligned}$$

Il y a lieu de noter que le flux massique diffusif s'oppose à la direction de l'écoulement.

Ainsi, on a :

$$\dot{m}_A^{Diff} = \rho_A A^* v_A^{diff} = \rho_A A^* (v_A - v)$$

Pour un système binaire, les flux massiques diffusifs de matière donnent :

$$\dot{m}_A^{Diff} + \dot{m}_B^{Diff} = 0 \quad \Rightarrow \quad -D_{AB} \frac{d\omega_A}{dx} - D_{BA} \frac{d\omega_B}{dx} = 0$$

Il est clair que pour maintenir la densité massique constante, il faut que le flux de A soit de signe opposé au flux de B. En général, on a :

$$\omega_A + \omega_B = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\omega_A}{dx} + \frac{d\omega_B}{dx} = 0$$

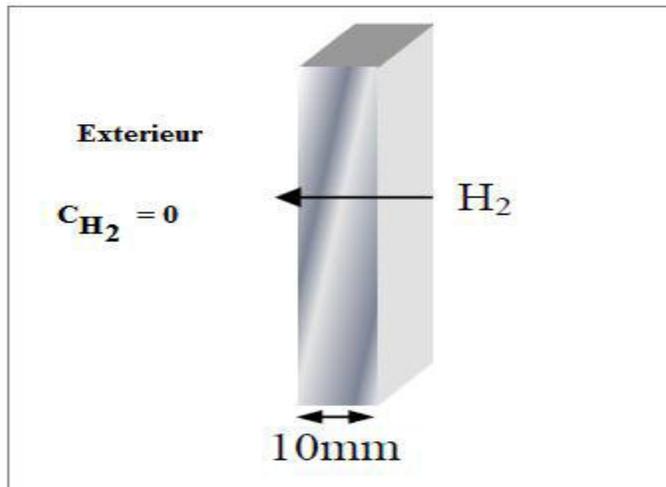
La combinaison des équations précédentes conduit à un résultat très intéressant. En effet, on a : $D_{AB} = D_{BA}$

Exemple 2 :

Dans un container rectangulaire, on a stocké de l'hydrogène gazeux sous une pression élevée. Le matériau du container est de l'acier d'épaisseur 10 mm. La concentration d'hydrogène dans la surface interne est 1 kmol/m^3 . La concentration d'hydrogène sur la surface externe est négligeable. Le coefficient de diffusion de H dans l'acier est:

$$D = 0,26 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Quelle est le flux molaire de l'hydrogène dans l'acier?

Corrigé

Posons tout d'abords les hypothèses nécessaires à la résolution de ce problème:

- 1) Cas stationnaire
- 2) on considère le coefficient du diffusion $D_{H-Acier} = \text{constante}$
- 3) Pas de transport
- 4) Concentration de H2 (interne) constante
- 5) Concentration nulle à l'extérieur
- 6) Aucune réaction chimique entre H et l'acier

Après toutes ces simplifications on peut aisément calculer le flux molaire de H2 dans l'acier:

$$J = -D_{H-A} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \text{ avec } \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{int} - C_{ext}}{e} = \frac{1000}{0.01} = 10^5 \text{ mol.m}^{-2}$$

Alors $J = 0.26 \cdot 10^{-12} \cdot 10^5 = 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}$

Exemple 3 :

Soit deux enceintes (parallélépipèdes rectangles de section 1m^2 et de volume $V_1=0,5\text{m}^3$ et $V_2=1,5\text{m}^3$) remplies d'un solvant et séparées par une membrane perméable aux solutés de 1mm d'épaisseur, les concentrations respectives en solutés (NaCl) à $t=0$ sont $C_1=0.5 \text{ mmol.cm}^{-3}$ et $C_2=0.1 \text{ mmol.cm}^{-3}$. On prend le coefficient de diffusion du soluté (NaCl) dans la solution égal $D = 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

- 1) Calculer la densité du flux traversant la membrane
- 2) La concentration à l'équilibre on aura dans chaque enceinte
- 3) Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre

Corrigé

1) Il faut faire attention aux unités et bien se placer dans le SI. De plus le sens positif arbitraire est important, c'est lui qui donne le signe de $\Delta C = C_2 - C_1$ et $= x_{\text{après membrane}} - x_{\text{avant membrane}}$ dans notre cas, soit $\Delta C < 0$ et $\Delta x > 0$.

$$J = -D_{H-A} \frac{\Delta C}{\Delta x} \text{ avec } \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_2 - C_1}{e} = \frac{0.1 - 0.5}{0.001} = 4 \cdot 10^5 \text{ mmol.m}^{-2}$$

A.N. $J = 10^{-10} \cdot 4 \cdot 10^5 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mmol.s}^{-1}$

2) A l'équilibre on aura $C_{eq} = n_t / V_t$ avec $n_t = n_1 + n_2 = C_1 V_1 + C_2 V_2$ et $V_t = V_1 + V_2$

$$C_{eq} = \frac{0.5 \cdot 1.5}{2} + \frac{0.1 \cdot 0.5}{2} = 0.2 \text{ mmol.cm}^{-3}$$

3) l'équilibre sera atteint quand le compartiment 1 sera passé de $0,5\text{mM}$ à $0,2\text{mM}$, il faut donc qu'il y ait diffusion de Δn particules en fonction du temps le cas de l'enceinte 1 $\Delta n = n_i - n_f$

- $n_i = C_1 \cdot V_1$ et $n_f = C_{eq} \cdot V_1$ ce qui donne, $\Delta n = 0,15 \cdot 10^3 \text{ mmol}$ de soluté avec $J = 0.4 \cdot 10^{-4}$ et $V = 0.5 \text{ m}^3$
- donc on peut écrire $\Delta t = \frac{\Delta n}{j} = \frac{150}{4 \cdot 10^{-5}} = 44 \text{ heures}$