

Salah SAOULI
Soraya AIBOUD

ELEMENTS
DE
TRANSFERT DE MASSE

Salah SAOULI

Soraya AIBOUD

Département de génie mécanique

Centre Universitaire Abdelhafid Boussouf

Mila

A nos parents

Préface

Le transfert ou la diffusion de masse est l'ensemble des processus des mouvements relatifs des différents constituants dans un mélange. Le transfert de masse intervient dans de nombreux domaines d'ingénierie comme les industries chimiques, pétrolières et même dans les phénomènes naturels.

Ce manuscrit est une suite aux deux ouvrages précédents qui traitent du transfert de chaleur et du transfert de la quantité du mouvement (mécanique des fluides).

Dans cet ouvrage, nous avons réservé le premier chapitre aux définitions de certaines grandeurs nécessaires à la compréhension du transfert de masse comme les concentrations, les flux et les relations qui relient les unes aux autres. Suite à ces définitions, nous avons introduit la loi phénoménologique du transfert de masse, la loi de Fick et les relations de Maxwell-Stefan.

Certains profils de concentration en régime permanent sont présentés dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre introduit les équations de bilan pour le transfert de masse avec un certain nombre d'applications avec leurs solutions analytiques.

Le quatrième chapitre est réservé aux autres mécanismes de transfert de masse ainsi qu'à la production d'entropie qui accompagne ce processus.

Oued El Athmania
Décembre 2021

Salah SAOULI
Soraya AIBOUD

CHAPITRE I

MECANISMES DE TRANSFERT DE MASSE

I. 1. Introduction

Le mouvement d'une espèce chimique d'une région à forte concentration vers une autre à faible concentration peut être observé en plaçant un morceau de peinture bleue dans un verre d'eau. Dès que la peinture commence à se dissoudre dans l'eau, nous remarquons que cette dernière est d'un bleu foncé près du morceau de peinture où la concentration est élevée. A cause du gradient de concentration établi dans ce milieu, la couleur bleue se diffuse du morceau de peinture à fur et à mesure que le temps passe. La progression de la diffusion peut être suivie en observant le changement de couleur de l'eau dans le verre.

I. 2. Fraction massique et fraction molaire

Si ρ_α est la masse volumique de l'espèce α , la masse volumique totale du mélange sera

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_\alpha \quad (\text{I.1})$$

où N est le nombre total des espèces constituant le mélange. A partir de cette définition, nous pouvons définir les grandeurs suivantes :

- 1) La fraction massique de l'espèce α

$$\omega_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_\alpha} = \frac{\rho_\alpha}{\rho} \quad (\text{I.2})$$

- 2) La concentration molaire de l'espèce α

$$c_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{M_\alpha} \quad (\text{I.3})$$

où M_α est la masse molaire de l'espèce α .

- 3) La fraction molaire de l'espèce α

$$x_{\alpha} = \frac{c_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha}} = \frac{c_{\alpha}}{c} \quad (\text{I.4})$$

Avec ces définitions, nous pouvons démontrer les relations suivantes :

1) De la relation précédente

$$x_{\alpha} = \frac{c_{\alpha}}{c}$$

nous avons

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha}}{c} = \frac{c}{c} = 1$$

d'où

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} = 1 \quad (\text{I.5})$$

2) A partir de la relation

$$x_{\alpha} = \frac{c_{\alpha}}{c} = \frac{\frac{\rho_{\alpha}}{M_{\alpha}}}{c} = \frac{\rho_{\alpha}}{cM_{\alpha}}$$

ou

$$x_{\alpha} M_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha}}{c}$$

nous obtenons, en sommant sur toutes les espèces α

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} M_{\alpha} = \frac{1}{c} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_{\alpha} = \frac{\rho}{c} = M$$

soit

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} M_{\alpha} = M \quad (\text{I.6})$$

3) Des relations

$$x_{\alpha} = \frac{c_{\alpha}}{c}$$

$$c_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha}}{M_{\alpha}} = \frac{\rho \rho_{\alpha}}{\rho M_{\alpha}} = \rho \frac{\omega_{\alpha}}{M_{\alpha}}$$

et puisque

$$c = \sum_{\beta=1}^{\beta=N} c_{\beta} = \rho \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{\omega_{\beta}}{M_{\beta}}$$

il vient

$$x_{\alpha} = \frac{\rho \frac{\omega_{\alpha}}{M_{\alpha}}}{\rho \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{\omega_{\beta}}{M_{\beta}}}$$

d'où

$$x_{\alpha} = \frac{\frac{\omega_{\alpha}}{M_{\alpha}}}{\sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{\omega_{\beta}}{M_{\beta}}} \quad (\text{I.7})$$

4) A partir de la définition de la fraction massique de l'espèce α

$$\omega_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha}}{\rho}$$

sachant que

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_{\alpha}}{\rho} = \frac{\rho}{\rho}$$

nous trouvons

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} = 1 \quad (\text{I.8})$$

Il est facile de trouver maintenant une relation entre la fraction molaire x_{α} et la fraction massique ω_{α} , en effet

$$x_{\alpha} = \frac{c_{\alpha}}{c} = \frac{\rho_{\alpha}}{cM_{\alpha}} = \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \frac{\rho}{cM_{\alpha}} = \omega_{\alpha} \frac{M}{M_{\alpha}}$$

c'est-à-dire

$$x_{\alpha} = \omega_{\alpha} \frac{M}{M_{\alpha}} \quad (\text{I.9})$$

5) De cette relation, nous avons

$$\frac{\omega_{\alpha}}{M_{\alpha}} = \frac{x_{\alpha}}{M}$$

il s'ensuit en sommant sur toutes les espèces α

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \frac{\omega_{\alpha}}{M_{\alpha}} = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} = \frac{1}{M}$$

d'où

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \frac{\omega_{\alpha}}{M_{\alpha}} = \frac{1}{M} \quad (\text{I.10})$$

6) A partir de la relation

$$\omega_{\alpha} = \frac{x_{\alpha} M_{\alpha}}{M}$$

tenant compte de la relation

$$\sum_{\beta=1}^{\beta=N} x_{\beta} M_{\beta} = M$$

nous trouvons

$$\omega_{\alpha} = \frac{x_{\alpha} M_{\alpha}}{\sum_{\beta=1}^{\beta=N} x_{\beta} M_{\beta}} \quad (\text{I.11})$$

7) Pour un mélange binaire, la relation (I. 7) pour l'espèce A, s'écrit

$$x_A = \frac{\frac{\omega_A}{M_A}}{\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B}}$$

dont le gradient est

$$\vec{\nabla} x_A = \frac{\left(\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} \right) \vec{\nabla} \frac{\omega_A}{M_A} - \frac{\omega_A}{M_A} \left(\vec{\nabla} \frac{\omega_A}{M_A} + \vec{\nabla} \frac{\omega_B}{M_B} \right)}{\left(\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} \right)^2}$$

$$\vec{\nabla} x_A = \frac{\frac{\omega_B}{M_B} \vec{\nabla} \frac{\omega_A}{M_A} - \frac{\omega_A}{M_A} \vec{\nabla} \frac{\omega_B}{M_B}}{\left(\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} \right)^2}$$

et avec la relation $\omega_B = 1 - \omega_A$, nous obtenons alors

$$\vec{\nabla}x_A = \frac{\frac{(1-\omega_A)}{M_B} \vec{\nabla} \frac{\omega_A}{M_A} - \frac{\omega_A}{M_A} \vec{\nabla} \frac{(1-\omega_A)}{M_B}}{\left(\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} \right)^2}$$

ainsi

$$\vec{\nabla}x_A = \frac{\frac{\vec{\nabla} \omega_A}{M_A M_B}}{\left(\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} \right)^2} \quad (\text{I.12})$$

évidémmnt, pour l'espèce B , cette relation s'écrit

$$\vec{\nabla}x_B = \frac{\frac{\vec{\nabla} \omega_B}{M_A M_B}}{\left(\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} \right)^2} \quad (\text{I.13})$$

8) Pour un mélange binaire, la relation (I. 11) pour l'espèce A , est

$$\omega_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$$

son gradient est

$$\vec{\nabla} \omega_A = \frac{(x_A M_A + x_B M_B) \vec{\nabla} x_A M_A - x_A M_A (\vec{\nabla} x_A M_A + \vec{\nabla} x_B M_B)}{(x_A M_A + x_B M_B)^2}$$

d'où

$$\vec{\nabla} \omega_A = \frac{M_A M_B \vec{\nabla} x_A}{(x_A M_A + x_B M_B)^2} \quad (\text{I.14})$$

en utilisant la relation $\omega_B = 1 - \omega_A$, nous obtenons, pour l'espèce B

$$\vec{V} \omega_B = \frac{M_A M_B \vec{V} x_B}{(x_A M_A + x_B M_B)^2} \quad (\text{I.15})$$

I. 3. Vitesses

La vitesse massique moyenne $\vec{V}$ est

$$\vec{V} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_{\alpha} \vec{V}_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_{\alpha}} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_{\alpha} \vec{V}_{\alpha}}{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \vec{V}_{\alpha}$$

$$\vec{V} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} \vec{V}_{\alpha} \quad (\text{I.16})$$

où $\vec{V}_{\alpha}$ est la vitesse moyenne de toutes les molécules de l'espèce α . Le terme $\rho \vec{V}$ représente la masse qui passe, dans le mélange, à travers une surface perpendiculaire au vecteur vitesse $\vec{V}$. De même, la vitesse molaire moyenne $\vec{V}^*$ est

$$\vec{V}^* = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha} \vec{V}_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha}} = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha} \vec{V}_{\alpha}}{c} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \frac{c_{\alpha}}{c} \vec{V}_{\alpha}$$

$$\vec{V}^* = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} \vec{V}_{\alpha} \quad (\text{I.17})$$

où $\vec{V}_{\alpha}$ est la vitesse moyenne de toutes les molécules de l'espèce α . Le terme $c \vec{V}^*$ représente les moles qui passent, dans le mélange, à travers une surface perpendiculaire au vecteur vitesse $\vec{V}^*$.

A partir des relations (I. 16) et (I. 17) et tenant compte du fait que

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} = 1 \text{ et } \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} = 1, \text{ nous obtenons}$$

$$\begin{aligned}\bar{V} - \bar{V}^* &= \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} - \bar{V}^* = \\ \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} - \bar{V}^* \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} &= \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} - \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} \bar{V}^*\end{aligned}$$

c'est-à-dire

$$\bar{V} - \bar{V}^* = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \omega_{\alpha} (\bar{V}_{\alpha} - \bar{V}^*) \quad (\text{I.18})$$

de même

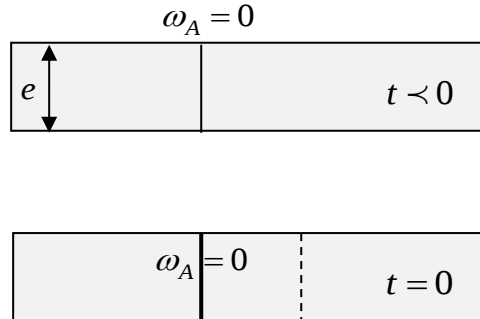
$$\bar{V}^* - \bar{V} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} - \bar{V} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} - \bar{V} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} - \bar{V} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha}$$

d'où la relation

$$\bar{V}^* - \bar{V} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} x_{\alpha} (\bar{V}_{\alpha} - \bar{V}) \quad (\text{I.19})$$

I. 4. Diffusion moléculaire, loi de Fick

Considérons une plaque plane de verre de silice de surface S et d'épaisseur e . Supposons initialement que les deux faces de la plaque sont au contact de l'air qui est complètement insoluble dans le verre de silice. A un instant donné, l'air sous la plaque est soudainement remplacé par l'hélium qui lui est très soluble dans le verre de silice. A cause de la structure alvéolaire du verre de silice, les atomes d'hélium (gaz monoatomique dont les atomes sont les plus petits de la nature) pénètrent doucement dans la plaque sous l'action des mouvements moléculaires et apparaissent de l'autre côté de la plaque.



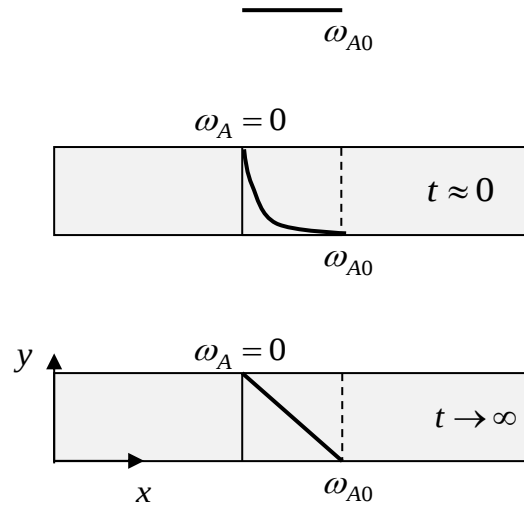


Figure I. 1. Développement du profil de la fraction massique d'hélium dans la plaque.

Ce phénomène de transport moléculaire d'une substance relativement à une autre est connu sous le nom de diffusion. Dans cet exemple, appelons l'hélium l'espèce A et le verre de silice l'espèce B . Les concentrations seront données par les fractions massiques ω_A et ω_B . La fraction massique ω_A est la masse de l'hélium divisée par la masse de l'hélium plus la masse du verre de silice dans un volume microscopique donné. Il est en est de même pour la fraction massique ω_B .

Au début, la fraction massique de l'hélium ω_A dans le verre de silice est partout nulle. Juste après, sur la face inférieure de la plaque, la fraction massique est égale à ω_{A0} qui n'est rien d'autre que la solubilité de l'hélium dans le verre de silice. A fur et à mesure que le temps passe, la fraction massique de l'hélium dans le verre de silice se développe, avec une fraction massique nulle sur la face supérieure et ω_{A0} sur la face inférieure. Quand le système atteint le

régime stationnaire, le profil de la fraction massique dans le verre de silice s'approche d'une ligne droite de sorte que

$$\frac{\omega_{Ay}}{S} = \rho D_{AB} \frac{\omega_{A0} - 0}{e - 0} = \rho D_{AB} \frac{\omega_{A0}}{e} \quad (I.20)$$

Ceci montre que le débit massique (ou flux massique) de l'hélium par unité de surface est proportionnel à la différence des fractions massique divisée par l'épaisseur de la plaque, ρ est la masse volumique du système hélium-verre de silice et D_{AB} est un facteur de proportionnalité appelé coefficient de diffusion ou diffusivité du système hélium-verre de silice. Pour un élément différentiel dans la plaque, l'équation (I. 1) s'écrit

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dy} \quad (I.21)$$

Le terme $\frac{\omega_{Ay}}{S}$ a été remplacé par j_{Ay} , le flux massique moléculaire de l'hélium dans la direction positive des ordonnées. Cette équation est la forme unidimensionnelle de la première loi de Fick. Elle est valable pour n'importe quelle solution binaire solide, liquide ou gazeuse, à condition de définir le flux massique relativement à la vitesse de mélange. En général, pour un mélange binaire

$$V_y = \omega_A V_{Ay} + \omega_B V_{By} \quad (I.22)$$

la vitesse $\vec{V}$ est une moyenne où les vitesses des espèces A et B sont pondérées par rapport aux fractions massiques. Cette vitesse est appelée la vitesse massique moyenne. La vitesse de l'espèce A n'est pas la vitesse instantanée de la molécule A mais c'est la moyenne arithmétique de toutes les vitesses des molécules A dans un volume donné.

Les flux massiques j_{Ay} et j_{By} des espèces A et B sont définis par

$$j_{Ay} = \rho \omega_A (V_{Ay} - V_y) \quad (I.23)$$

$$j_{By} = \rho \omega_B (V_{By} - V_y) \quad (I.24)$$

localement, lors de l'inter-diffusion des deux espèces A et B , il y a un déplacement du centre de masse dans la direction y si les poids moléculaires des deux espèces sont différents. Cela veut dire que les flux massiques j_{Ay} et j_{By} sont mesurés par rapport au mouvement du centre de masse. Sous forme vectorielle, la première loi de Fick s'écrit

$$\vec{j}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A \quad (\text{I.25})$$

$$\vec{j}_B = -\rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B \quad (\text{I.26})$$

ces relations sont valables dans des fluides isotropes dans lesquels les vitesses de diffusion ne dépendent pas de l'orientation. Dans certains solides ou fluides structurés, les vitesses de diffusion dépendent des orientations dans l'espace, dans ce cas

$$\vec{j}_A = -\rho [D_{AB}] \vec{\nabla} \omega_A \quad (\text{I.27})$$

où $[D_{AB}]$ est le tenseur symétrique de diffusivité. Cette équation montre que le flux massique n'est pas nécessairement parallèle au gradient de la fraction massique ω_A .

Si nous considérons un mélange binaire constitué par deux espèces A et B , à partir de la relation (I. 23), nous avons

$$\vec{j}_A = \rho \omega_A (\vec{V}_A - \vec{V}) \quad (\text{I.28})$$

sachant que

$$\vec{V} = \omega_A \vec{V}_A + \omega_B \vec{V}_B \quad (\text{I.29})$$

il vient

$$\vec{j}_A = \rho \omega_A (\vec{V}_A - (\omega_A \vec{V}_A + \omega_B \vec{V}_B)) = \rho \omega_A ((1 - \omega_A) \vec{V}_A - \omega_B \vec{V}_B)$$

comme $\omega_B = 1 - \omega_A$, nous obtenons

$$\vec{j}_A = \rho \omega_A \omega_B (\vec{V}_A - \vec{V}_B) \quad (\text{I.30})$$

si nous inter-changeons les indices A et B , cette relation s'écrit

$$\vec{j}_A = \rho \omega_B \omega_A \left(-(\vec{V}_B - \vec{V}_A) \right) = -\rho \omega_A \omega_B (\vec{V}_B - \vec{V}_A) = -\vec{j}_B \quad (\text{I.31})$$

ainsi

$$\vec{j}_A + \vec{j}_B = \vec{0} \quad (\text{I.32})$$

maintenant, utilisons cette relation pour montrer que, dans un mélange binaire $D_{AB} = D_{BA}$, en effet

$$\vec{j}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A = \rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B = \rho D_{BA} \vec{\nabla} (1 - \omega_A)$$

ou encore

$$-\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A = -\rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_A$$

par conséquent

$$D_{AB} = D_{BA} \quad (\text{I.33})$$

ce résultat montre que dans le cas d'un mélange binaire une seule diffusivité est nécessaire pour décrire la diffusion.

Dans un mélange binaire, nous avons pour les flux massiques, les relations

$$\vec{j}_A = \rho_A (\vec{V}_A - \vec{V}) = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A \quad (\text{I.34})$$

$$\vec{j}_B = \rho_B (\vec{V}_B - \vec{V}) = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_B \quad (\text{I.35})$$

et pour les flux molaires, les relations

$$\vec{j}_A^* = c_A (\vec{V}_A - \vec{V}^*) = -c D_{AB} \vec{\nabla} x_A \quad (\text{I.36})$$

$$\vec{j}_B^* = c_B (\vec{V}_B - \vec{V}^*) = -c D_{AB} \vec{\nabla} x_B \quad (\text{I.37})$$

Les vitesses $\vec{V}_\alpha - \vec{V}$ et $\vec{V}_\alpha - \vec{V}^*$ sont respectivement, la vitesse de diffusion de l'espèce α par rapport à la vitesse massique moyenne $\vec{V}$ et la vitesse molaire moyenne $\vec{V}^*$.

I. 5. Flux massique et flux molaire

Si $\vec{V}_\alpha$, $\vec{V}$ et $\vec{V}^*$ sont respectivement les vitesses de l'espèce α par rapport à un système de coordonnées stationnaire, la vitesse massique moyenne et la vitesse molaire moyenne, le flux massique de l'espèce α est donné par l'une des formules

$$\vec{n}_\alpha = \rho_\alpha \vec{V}_\alpha \quad (\text{I.38})$$

$$\vec{j}_\alpha = \rho_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V}) \quad (\text{I.39})$$

$$\vec{j}_\alpha^* = \rho_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V}^*) \quad (\text{I.40})$$

quant au flux molaire de l'espèce α , il est donné par l'une des formules

$$\vec{N}_\alpha = c_\alpha \vec{V}_\alpha \quad (\text{I.41})$$

$$\vec{J}_\alpha = c_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V}) \quad (\text{I.42})$$

$$\vec{J}_\alpha^* = c_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V}^*) \quad (\text{I.43})$$

Le flux massique total est

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{n}_\alpha = \rho \vec{V} \quad (\text{I.44})$$

et le flux molaire total est

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{N}_\alpha = c \vec{V}^* \quad (\text{I.45})$$

à partir de la relation (I. 39), nous avons

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{j}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_\alpha \vec{V}_\alpha - \vec{V} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_\alpha = \rho \vec{V} - \rho \vec{V} = \vec{0}$$

par conséquent

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{j}_{\alpha} = \vec{0} \quad (\text{I.46})$$

de la relation (I. 40), nous avons

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{j}_{\alpha}^* = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_{\alpha} \vec{V}_{\alpha} - \vec{V}^* \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \rho_{\alpha} = \rho \vec{V} - \rho \vec{V}^*$$

d'où

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{j}_{\alpha}^* = \rho (\vec{V} - \vec{V}^*) \quad (\text{I.47})$$

Intéressons-nous maintenant au flux molaire, en effet, à partir de la relation (I.42), nous avons

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{J}_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha} \vec{V}_{\alpha} - \vec{V} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha} = c \vec{V}^* - c \vec{V}$$

soit

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{J}_{\alpha} = c (\vec{V}^* - \vec{V}) \quad (\text{I.48})$$

de la relation (I. 43), il vient

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{J}_{\alpha}^* = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha} \vec{V}_{\alpha} - \vec{V}^* \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} c_{\alpha} = c \vec{V}^* - c \vec{V}^*$$

d'où

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \vec{J}_{\alpha}^* = \vec{0} \quad (\text{I.49})$$

en éliminant le vecteur vitesse $\vec{V}$ entre les relations (I. 38) et (I. 41),

$$\vec{n}_{\alpha} = \rho_{\alpha} \vec{V}$$

$$\vec{N}_{\alpha} = c_{\alpha} \vec{V}$$

nous obtenons

$$\vec{n}_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{c_\alpha} \vec{N}_\alpha$$

mais comme $M_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{c_\alpha}$, nous trouvons

$$\vec{n}_\alpha = M_\alpha \vec{N}_\alpha \quad (\text{I.50})$$

en procédons de la même façon avec les relations (I. 39) et (I. 42)

$$\vec{j}_\alpha = \rho_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V})$$

$$\vec{J}_\alpha = c_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V})$$

nous arrivons à la relation

$$\vec{j}_\alpha = M_\alpha \vec{J}_\alpha \quad (\text{I.51})$$

de la même façon, avec les relations (I. 40) et (I. 43)

$$\vec{j}_\alpha^* = \rho_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V}^*)$$

$$\vec{J}_\alpha^* = c_\alpha (\vec{V}_\alpha - \vec{V}^*)$$

nous obtenons

$$\vec{j}_\alpha^* = M_\alpha \vec{J}_\alpha^* \quad (\text{I.52})$$

le flux massique total est la somme du flux massique moléculaire et du flux massique dû à la convection

$$\vec{n}_\alpha = \vec{j}_\alpha + \rho_\alpha \vec{V} \quad (\text{I.53})$$

de cette relation, nous avons

$$\vec{j}_\alpha = \vec{n}_\alpha - \rho_\alpha \vec{V}$$

avec l'équation (I. 44), il vient

$$\vec{j}_\alpha = \vec{n}_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \vec{n}_\beta$$

soit

$$\vec{j}_\alpha = \vec{n}_\alpha - \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \vec{n}_\beta \quad (\text{I.54})$$

en y substituant les expressions (I.50) et (I.51), nous trouvons

$$M_\alpha \vec{J}_\alpha = M_\alpha \vec{N}_\alpha - \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^{\beta=N} M_\beta \vec{N}_\beta$$

ainsi

$$\vec{J}_\alpha = \vec{N}_\alpha - \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{M_\beta}{M_\alpha} \vec{N}_\beta \quad (\text{I.55})$$

le flux molaire total est la somme du flux molaire moléculaire et du flux molaire dû à la convection

$$\vec{N}_\alpha = \vec{J}_\alpha^* + c_\alpha \vec{V}^* \quad (\text{I.56})$$

de là nous avons

$$\vec{J}_\alpha^* = \vec{N}_\alpha - c_\alpha \vec{V}^*$$

en y substituant la relation (I. 45), nous obtenons

$$\vec{J}_\alpha^* = \vec{N}_\alpha - \frac{c_\alpha}{c} \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \vec{N}_\beta$$

c'est-à-dire

$$\vec{J}_\alpha^* = \vec{N}_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \vec{N}_\beta \quad (\text{I.57})$$

en tenant compte des relations (I. 50) et (I. 52), cette équation s'écrit

$$\frac{\vec{j}_\alpha^*}{M_\alpha} = \frac{\vec{n}_\alpha}{M_\alpha} - x_\alpha \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{\vec{n}_\beta}{M_\beta}$$

par conséquent

$$\vec{j}_\alpha^* = \vec{n}_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{M_\alpha}{M_\beta} \vec{n}_\beta \quad (\text{I.58})$$

I. 6. Flux massique et flux molaire pour un système binaire

Pour un système binaire constitué de deux espèces A et B , nous avons les relations

$$\vec{j}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A \quad (\text{I.59})$$

$$\vec{j}_B = -\rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B \quad (\text{I.60})$$

$$\vec{n}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A + \omega_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B) = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A + \rho_A \vec{V} \quad (\text{I.61a})$$

$$\vec{n}_B = -\rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B + \omega_B (\vec{n}_A + \vec{n}_B) = -\rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B + \rho_B \vec{V} \quad (\text{I.61b})$$

$$\vec{N}_A = -c D_{AB} \vec{\nabla} x_A + x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) = -c D_{AB} \vec{\nabla} x_A + c_A \vec{V}^* \quad (\text{I.62a})$$

$$\vec{N}_B = -c D_{BA} \vec{\nabla} x_B + x_B (\vec{N}_A + \vec{N}_B) = -c D_{BA} \vec{\nabla} x_B + c_B \vec{V}^* \quad (\text{I.62b})$$

$$\rho (\vec{V}_A - \vec{V}_B) = -\frac{\rho D_{AB}}{\omega_A \omega_B} \vec{\nabla} \omega_A \quad (\text{I.63a})$$

$$c (\vec{V}_A - \vec{V}_B) = -\frac{c D_{AB}}{x_A x_B} \vec{\nabla} x_A \quad (\text{I.63b})$$

Avec les relations (I. 63a) et (I. 63b), nous avons

$$\rho (\vec{V}_A - \vec{V}_B) = -\frac{\rho D_{AB}}{\omega_A \omega_B} \vec{\nabla} \omega_A$$

$$c (\vec{V}_A - \vec{V}_B) = -\frac{c D_{AB}}{x_A x_B} \vec{\nabla} x_A$$

si nous utilisons les relations (I. 34) et (I. 36)

$$\vec{j}_A = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A$$

$$\vec{j}_A^* = -c D_{AB} \vec{\nabla} x_A$$

nous pouvons écrire

$$\rho(\vec{V}_A - \vec{V}_B) = \frac{\vec{j}_A}{\omega_A \omega_B}$$

$$c(\vec{V}_A - \vec{V}_B) = \frac{\vec{j}_A^*}{x_A x_B}$$

avec l'élimination du terme $(\vec{V}_A - \vec{V}_B)$ entre ces deux relations, nous obtenons

$$\frac{\vec{j}_A}{\rho \omega_A \omega_B} = \frac{\vec{j}_A^*}{c x_A x_B} \quad (\text{I.63c})$$

la relation (I. 63b) est

$$\vec{V}_A - \vec{V}_B = -\frac{D_{AB}}{x_A x_B} \vec{\nabla} x_A$$

calculons $\vec{\nabla} \ln \frac{x_A}{x_B}$, en effet

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \ln \frac{x_A}{x_B} &= \vec{\nabla} (\ln x_A - \ln x_B) = \vec{\nabla} \ln x_A - \vec{\nabla} \ln x_B \\ &= \frac{\vec{\nabla} x_A}{x_A} - \frac{\vec{\nabla} x_B}{x_B} = \frac{\vec{\nabla} x_A}{x_A} - \frac{\vec{\nabla} (1 - x_A)}{x_B} \\ &= \frac{\vec{\nabla} x_A}{x_A} + \frac{\vec{\nabla} x_A}{x_B} = \vec{\nabla} x_A \left(\frac{1}{x_A} + \frac{1}{x_B} \right) = \frac{x_A + x_B}{x_A x_B} \vec{\nabla} x_A \end{aligned}$$

soit

$$\vec{\nabla} x_A = x_A x_B \vec{\nabla} \ln \frac{x_A}{x_B}$$

par conséquent

$$\vec{V}_A - \vec{V}_B = -D_{AB} \vec{\nabla} \ln \frac{x_A}{x_B} \quad (\text{I.63d})$$

I. 7. Relations de Maxwell-Stefan

Considérons la mécanique de la collision élastique entre une molécule de l'espèce A et une molécule de l'espèce B . La molécule de l'espèce A a la vitesse $\vec{V}_A$ et la molécule de l'espèce B a la vitesse $\vec{V}_B$.

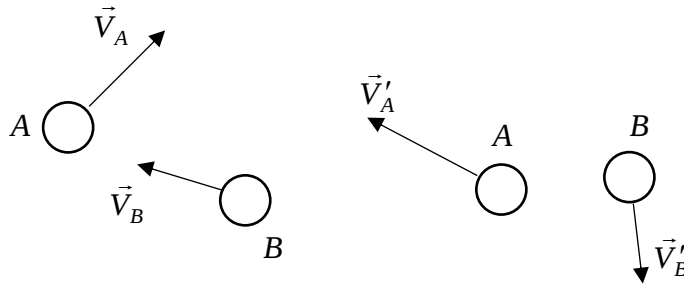


Figure I. 2. Collision élastique entre la molécule de l'espèce A et la molécule de l'espèce B .

Lors d'une collision élastique, il y a conservation des quantités du mouvement et des énergies cinétiques, c'est-à-dire

$$m_A \vec{V}_A + m_B \vec{V}_B = m_A \vec{V}'_A + m_B \vec{V}'_B$$

$$\frac{1}{2} m_A \vec{V}_A^2 + \frac{1}{2} m_B \vec{V}_B^2 = \frac{1}{2} m_A \vec{V}'_A^2 + \frac{1}{2} m_B \vec{V}'_B^2$$

relations, à partir des quelles, nous obtenons les vitesses des molécules de l'espèce A et de l'espèce B après la collision

$$\vec{V}'_A = \frac{(m_A - m_B)\vec{V}_A + 2m_B\vec{V}_B}{m_A + m_B}$$

$$\vec{V}'_B = \frac{(m_B - m_A)\vec{V}_B + 2m_A\vec{V}_A}{m_A + m_B}$$

Pour la molécule de l'espèce A , la quantité du mouvement échangée lors de la collision élastique avec la molécule de l'espèce B est

$$m_A(\vec{V}_A - \vec{V}'_A) = \frac{2m_A m_B}{m_A + m_B} (\vec{V}_A - \vec{V}_B) \quad (\text{I.64})$$

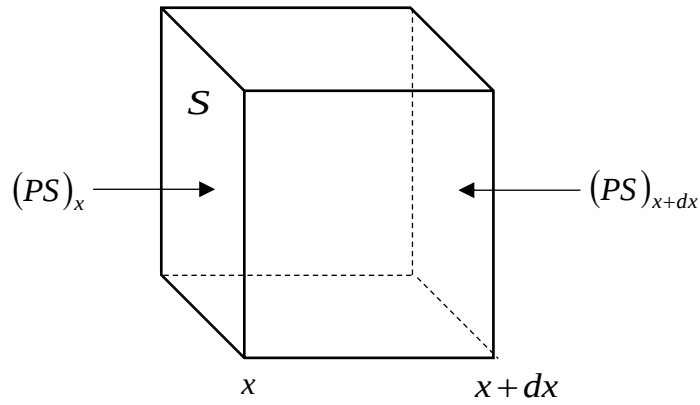


Figure I. 3. Volume de contrôle pour déduire les relations de Maxwell-Stefan.

Quand les molécules de l'espèce A se déplacent dans le mélange, elles rencontrent les autres molécules qui les freinent dans leurs mouvements. Nous remarquons que cette situation ressemble de près à l'écoulement de Poiseuille d'un fluide dans un tube. Par conséquent, nous pouvons utiliser la deuxième loi de Newton, qui stipule que la somme des forces agissantes sur un système est égale à la variation de la quantité du mouvement de ce système.

Dans ce volume de contrôle, les molécules de l'espèce A peuvent gagner ou perdre de la quantité du mouvement chaque fois qu'elles rencontrent les molécules des autres espèces.

Nous supposons que les seules forces qui agissent sur le volume de contrôle sont celles de la pression que nous supposons constante à travers le système.

Le taux de collision entre les molécules de l'espèce A et les molécules de l'espèce B dépend du nombre des molécules de l'espèce A par unité de volume ($c_A = c x_A$) et du nombre des molécules de l'espèce B par unité de volume ($c_B = c x_B$), ainsi, le nombre de collision $A-B$ par unité de volume et par unité de temps est proportionnel à $x_A x_B$.

La force nette qui agit sur les molécules de l'espèce A est égale à la différence entre les forces de pression qui agissent sur les surfaces du volume de contrôle, soit

$$F_{Sx} = (PS)_x - (PS)_{x+dx}$$

la pression partielle de l'espèce A est $P_A = x_A P$ et comme la pression est constante à travers le système, nous pouvons écrire alors

$$F_{Sx} = (x_A PS)_x - (x_A PS)_{x+dx}$$

ou encore

$$F_{Sx} = (x_A PS)_x - (x_A PS)_{x+dx} = - \frac{d(x_A PS)}{dx} dx$$

par conséquent

$$F_{Sx} = -PS \frac{dx_A}{dx}$$

cette force nette est proportionnelle au taux de collision et à la variation de la quantité du mouvement du système, d'où

$$-PS \frac{dx_A}{dx} \propto x_A x_B (V_{Ax} - V_{Bx})$$

en tenant compte des deux autres forces F_{Sy} et F_{Sz} dans les directions y et z , nous obtenons

$$-PS \vec{\nabla}x_A \propto x_A x_B (\vec{V}_A - \vec{V}_B)$$

pour convertir cette proportionnalité en une égalité, nous introduisons un coefficient f_{AB} , tel que

$$-\vec{\nabla}x_A = \frac{f_{AB}}{PS} x_A x_B (\vec{V}_A - \vec{V}_B)$$

le terme $\vec{\nabla}x_A$ est la force par unité de volume du mélange qui essaye de faire passer les molécules de l'espèce A , avec une vitesse relative $(\vec{V}_A - \vec{V}_B)$, à travers les molécules de l'espèce A . Le coefficient de proportionnalité f_{AB} joue le rôle d'un coefficient de frottement. Introduisons, maintenant un nouveau coefficient que nous appelons la diffusivité de Maxwell-Stefan D^*_{AB} , tel que

$$D^*_{AB} = \frac{PS}{f_{AB}}$$

ainsi, pour l'espèce A

$$\vec{\nabla}x_A = -\frac{x_A x_B (\vec{V}_A - \vec{V}_B)}{D^*_{AB}} \quad (I.65)$$

et pour l'espèce B

$$\vec{\nabla}x_B = -\frac{x_A x_B (\vec{V}_B - \vec{V}_A)}{D^*_{BA}} \quad (I.66)$$

pour un mélange qui contient N espèces, ces relations s'écrivent

$$\vec{\nabla}x_\alpha = -\sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{x_\alpha x_\beta (\vec{V}_\alpha - \vec{V}_\beta)}{D^*_{\alpha\beta}} \quad (I.67)$$

en y substituant les vecteurs vitesses $\vec{V}_\alpha$ et $\vec{V}_\beta$ en fonction des flux molaires $\vec{N}_\alpha$ et $\vec{N}_\beta$ à partir de la relation (I. 41)

$$\vec{N}_\alpha = c_\alpha \vec{V}_\alpha$$

nous obtenons

$$\vec{\nabla} x_\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{\left(x_\alpha x_\beta \frac{\vec{N}_\beta}{c_\beta} - x_\alpha x_\beta \frac{\vec{N}_\alpha}{c_\alpha} \right)}{D^*_{\alpha\beta}}$$

soit

$$\vec{\nabla} x_\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{(x_\alpha \vec{N}_\beta - x_\beta \vec{N}_\alpha)}{c D^*_{\alpha\beta}} \quad (\text{I.68})$$

en y substituant la relation

$$\vec{N}_\alpha = \vec{J}_\alpha + c_\alpha \vec{V}$$

nous obtenons

$$\vec{\nabla} x_\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{(x_\alpha (\vec{J}_\beta + c_\beta \vec{V}) - x_\beta (\vec{J}_\alpha + c_\alpha \vec{V}))}{c D^*_{\alpha\beta}}$$

$$\vec{\nabla} x_\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{(x_\alpha \vec{J}_\beta + x_\alpha c_\beta \vec{V} - x_\beta \vec{J}_\alpha - x_\beta c_\alpha \vec{V})}{c D^*_{\alpha\beta}}$$

d'où

$$\vec{\nabla} x_\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\beta=N} \frac{(x_\alpha \vec{J}_\beta - x_\beta \vec{J}_\alpha)}{c D^*_{\alpha\beta}} \quad (\text{I.69})$$

Les relations (I.68) et (I.69) sont appelées les équations de Maxwell-Stefan.

CHAPITRE II

PROFILS DE CONCENTRATION EN REGIME PERMANENT

Dans la direction z , l'équation (I. 62a)

$$\vec{N}_A = -cD_{AB} \vec{\nabla} x_A + x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B)$$

s'écrit

$$N_{Az} = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_{Az} + N_{Bz})$$

ou encore en termes de la fraction molaire x_A de l'espèce A

$$\frac{dx_A}{dz} - \left(\frac{N_{Az} + N_{Bz}}{cD_{AB}} \right) x_A = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} \quad (\text{II.1})$$

c'est une équation différentielle ordinaire du premier ordre avec second membre. La solution générale de cette équation différentielle sans le second membre est

$$x_{AG}(z) = C e^{\left(\frac{N_{Az} + N_{Bz}}{cD_{AB}} \right) z}$$

et la solution particulière avec le second membre est

$$x_{AP}(z) = \frac{N_{Az}}{N_{Az} + N_{Bz}}$$

par conséquent, la solution globale de l'équation différentielle est

$$x_A(z) = x_{AG}(z) + x_{AP}(z) = C e^{\left(\frac{N_{Az} + N_{Bz}}{cD_{AB}} \right) z} + \frac{N_{Az}}{N_{Az} + N_{Bz}} \quad (\text{II.2})$$

où C est une constante d'intégration. En admettant la condition aux limites

$$z = z_1, x_A(z_1) = x_{A1} \quad (\text{II.3})$$

nous obtenons

$$C = \left(x_{A1} - \frac{N_{Az}}{N_{Az} + N_{Bz}} \right) e^{-\left(\frac{N_{Az} + N_{Bz}}{cD_{AB}} \right) z_1}$$

en substituant cette expression dans l'équation (II. 2) et après quelques manipulations algébriques, nous obtenons

$$N_{Az} + N_{Bz} = \frac{cD_{AB}}{z - z_1} \ln \frac{(N_{Az} + N_{Bz}) x_A(z) - N_{Az}}{(N_{Az} + N_{Bz}) x_{A1} - N_{Az}}$$

ou encore

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB} N_{Az}}{(N_{Az} + N_{Bz})(z - z_1)} \ln \frac{(N_{Az} + N_{Bz}) x_A(z) - N_{Az}}{(N_{Az} + N_{Bz}) x_{A1} - N_{Az}} \quad (\text{II.4})$$

II. 1. Diffusion d'une espèce A dans une espèce B immobile

Lors de la diffusion d'une espèce A dans une espèce B stationnaire, le flux molaire total de l'espèce B est nul

$$N_{Bz} = 0$$

par conséquent, le flux molaire total de l'espèce A, à partir de la relation (II. 4), devient

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{z - z_1} \ln \frac{N_{Az} x_A(z) - N_{Az}}{N_{Az} x_{A1} - N_{Az}} = \frac{cD_{AB}}{z - z_1} \ln \frac{1 - x_A(z)}{1 - x_{A1}}$$

soit

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{z - z_1} \ln \frac{1 - x_A(z)}{1 - x_{A1}} \quad (\text{II.5})$$

à la distance $z = z_2$, ce flux molaire total est

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{z_2 - z_1} \ln \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}} \quad (\text{II.6})$$

puisque le système est en régime permanent, le flux molaire total reste constant, nous pouvons alors écrire

$$\frac{cD_{AB}}{z - z_1} \ln \frac{1 - x_A(z)}{1 - x_{A1}} = \frac{cD_{AB}}{z_2 - z_1} \ln \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}}$$

ou encore

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

d'où le profil de la fraction molaire $x_A(z)$ de l'espèce A

$$x_A(z) = 1 - (1 - x_{A1}) \left(\frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}} \right)^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}} \quad (\text{II.7})$$

et à partir de la relation $x_B(z) = 1 - x_A(z)$, le profil de la fraction molaire $x_B(z)$ de l'espèce B est

$$x_B(z) = x_{B1} \left(\frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right)^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}} \quad (\text{II.8})$$

la valeur moyenne de la fraction molaire $\overline{x_B}$ de l'espèce B entre les positions z_1 et z_2 est

$$\overline{x_B} = \frac{1}{z_2 - z_1} \int_{z_1}^{z_2} x_B(z) dz = \frac{1}{z_2 - z_1} \int_{z_1}^{z_2} x_{B1} \left(\frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right)^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}} dz$$

en introduisant la variable

$$\eta = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1}$$

la valeur moyenne de la fraction molaire $\overline{x_B}$ de l'espèce B devient

$$\overline{x_B} = x_{B1} \int_0^1 \left(\frac{x_{B2}}{x_{B1}} \right)^\eta d\eta$$

à l'aide de la formule

$$\int a^\eta d\eta = \frac{a^\eta}{\ln a} + C$$

la valeur moyenne de la fraction molaire $\overline{x_B}$ de l'espèce B s'écrit

$$\overline{x_B} = \frac{x_{B2} - x_{B1}}{\ln \frac{x_{B2}}{x_{B1}}} \quad (\text{II.9})$$

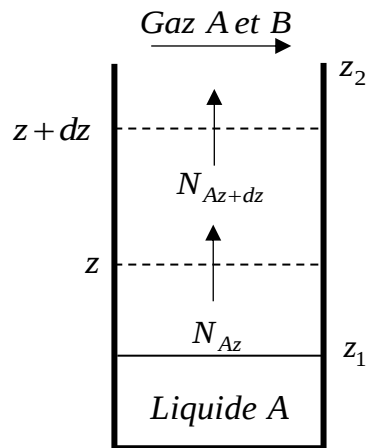


Figure II. 1. Diffusion de l'espèce A dans un gaz stationnaire contenant l'espèce A et l'espèce B .

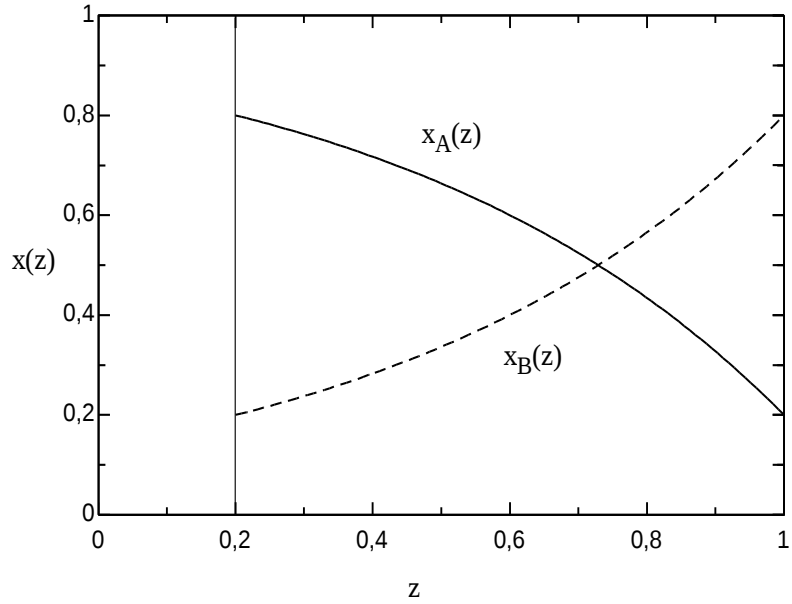


Figure II. 2. Profils des concentrations molaires de l'espèce A et de l'espèce B en fonction de z .

Nous remarquons que la valeur moyenne de la fraction molaire $\overline{x_B}$ de l'espèce B n'est rien d'autre que la moyenne logarithmique des fractions molaires aux limites.

Le flux molaire total est

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{z_2 - z_1} \ln \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}} = \frac{cD_{AB}}{z_2 - z_1} \ln \frac{x_{B2}}{x_{B1}}$$

en y substituant la valeur moyenne de la fraction molaire $\overline{x_B}$, il vient

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{(z_2 - z_1)\overline{x_B}} (x_{B2} - x_{B1})$$

le terme $x_{B2} - x_{B1}$ n'est rien d'autre que $x_{A1} - x_{A2}$, en effet

$$x_{B2} - x_{B1} = (1 - x_{A2}) - (1 - x_{A1}) = x_{A1} - x_{A2}$$

par conséquent

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{(z_2 - z_1)x_B} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (\text{II.10})$$

cette relation représente le taux d'évaporation en fonction de la force motrice $(x_{A1} - x_{A2})$.

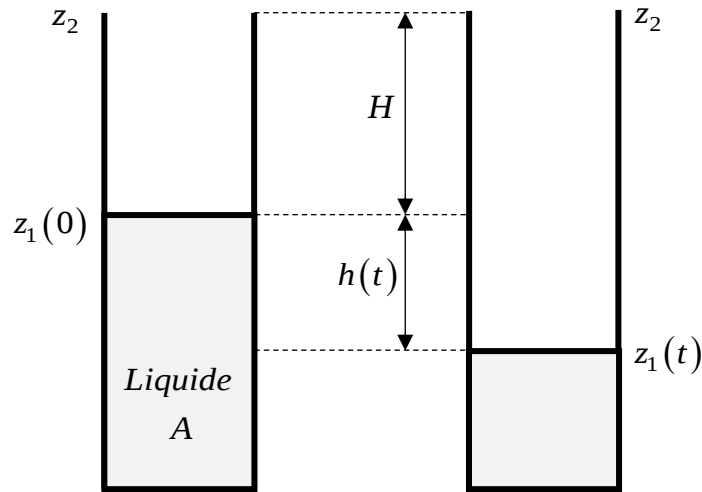


Figure II. 3. Evaporation d'un liquide d'espèce A dans un gaz contenant l'espèce A .

Etudions maintenant la variation de la hauteur $z_1(t)$ du liquide A dans un mélange de composition x_{A2} .

Le taux d'évaporation du liquide A dans le mélange est égal à la diminution de la masse de sa colonne

$$-\frac{\rho_A S}{M_A} \frac{dz_1(t)}{dt} = \frac{cD_{AB}S}{(z_2 - z_1(t))x_B} (x_{A1} - x_{A2})$$

où ρ_A et M_A sont, respectivement, la masse volumique et la masse molaire du liquide pur et S est la surface de section du tube contenant le liquide pur A , après réarrangement, cette relation devient

$$(z_2 - z_1(t))dz_1(t) = -\frac{cM_A D_{AB}(x_{A1} - x_{A2})}{\rho_A x_B} dt \quad (\text{II.11})$$

si nous introduisons les grandeurs

$$\Omega = \frac{cM_A D_{AB}(x_{A1} - x_{A2})}{\rho_A x_B}, \quad H = z_2 - z_1(0), \quad h(t) = z_1(0) - z_1(t)$$

et

$$H + h(t) = z_2 - z_1(t), \quad dh(t) = -dz_1(t)$$

la relation (II. 11) se réduit alors à l'équation

$$(H + h(t))dh(t) = \Omega dt$$

en intégrant séparément les deux membres

$$\int_0^{h(t)} (H + h(t))dh(t) = \int_0^{h(t)} \Omega dt$$

nous obtenons

$$Hh(t) + \frac{1}{2}h^2(t) = \Omega t$$

ou encore

$$h^2(t) + 2Hh(t) - 2\Omega t = 0 \quad (\text{II.12})$$

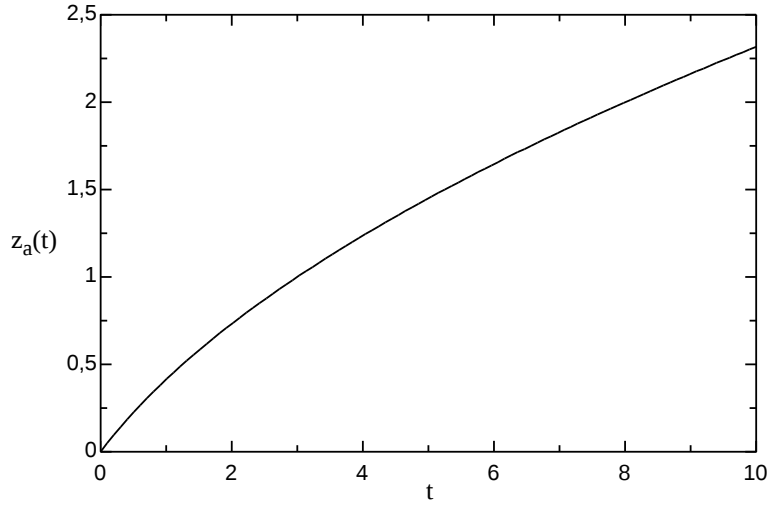


Figure II. 4. Variation de $z_a(t) = \frac{z_1(t) - z_1(0)}{z_1(0) - z_2}$ en fonction du temps.

La racine positive de cette équation algébrique du second degré est

$$h(t) = H \left[\sqrt{1 + \frac{2\Omega t}{H^2}} - 1 \right]$$

si nous y substituons les expressions de $h(t)$, H et Ω , nous trouvons

$$z_1(0) - z_1(t) = (z_2 - z_1(0)) \left[\sqrt{1 + \frac{2cM_A D_{AB} (x_{A1} - x_{A2}) t}{\rho_A x_B (z_2 - z_1(0))^2}} - 1 \right]$$

ou sous forme adimensionnelle

$$\frac{z_1(t) - z_1(0)}{z_1(0) - z_2} = \left[\sqrt{1 + \frac{2cM_A D_{AB} (x_{A1} - x_{A2}) t}{\rho_A x_B (z_2 - z_1(0))^2}} - 1 \right] \quad (\text{II.13})$$

cette relation peut être utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion à partir de la mesure du niveau du liquide dans le tube en fonction du temps.

Considérons la diffusion dans un film gazeux stagnant entourant une goutte liquide en utilisant la méthode du bilan.

En régime permanent, la masse qui traverse la sphère de rayon r est la même que celle qui traverse la sphère de rayon $r + dr$, mathématiquement, cela se traduit par l'équation

$$4\pi r^2 N_{Ar} = 4\pi (r + dr)^2 N_{Ar+dr} \quad (\text{II.14})$$

le flux molaire total N_{Ar+dr} au rayon $r + dr$ peut être développé en utilisant la formule de Taylor et s'écrire sous la forme

$$N_{Ar+dr} = N_{Ar} + \frac{dN_{Ar}}{dr} dr$$

d'où

$$4\pi r^2 N_{Ar} = 4\pi (r^2 + 2rdr + dr^2) \left(N_{Ar} + \frac{dN_{Ar}}{dr} dr \right)$$

ou encore après simplification

$$r^2 \frac{dN_{Ar}}{dr} + 2rN_{Ar} = 0$$

il est facile de voir que cette relation peut s'écrire différemment à savoir

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = 0 \quad (\text{II.15})$$

puisque, d'après la loi de Fick, le flux molaire total N_{Ar} est

$$N_{Ar} = - \frac{cD_{AB}}{1 - x_A(r)} \frac{dx_A(r)}{dr}$$

l'équation (II. 15) devient

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{c D_{AB}}{1 - x_A(r)} \frac{dx_A(r)}{dr} \right) = 0 \quad (\text{II.16})$$

supposons que la température à travers le film gazeux qui entoure la goutte liquide varie avec le rayon r selon la loi

$$\frac{T(r)}{T_0} = \left(\frac{r}{r_1} \right)^n$$

où n est un nombre réel. Si nous admettons que la loi de variation du coefficient de diffusion D_{AB} en fonction de la température $T(r)$ est

$$\frac{D_{AB}}{D_{AB,1}} = \left(\frac{T(r)}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}}$$

alors sa variation en fonction du rayon r s'écrit

$$\frac{D_{AB}}{D_{AB,1}} = \left(\frac{r}{r_1} \right)^{\frac{3n}{2}}$$

en substituant cette expression dans l'équation (II. 16) et puisque la concentration c est constante, nous obtenons l'équation différentielle

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{r^{\frac{3n+4}{2}}}{(1 - x_A(r))} \frac{dx_A(r)}{dr} \right) = 0 \quad (\text{II.17})$$

dont la solution est

$$\frac{r^{\frac{3n+4}{2}}}{(1 - x_A(r))} \frac{dx_A(r)}{dr} = C \quad (\text{II.18})$$

où C est une constante qu'il faut déterminer.

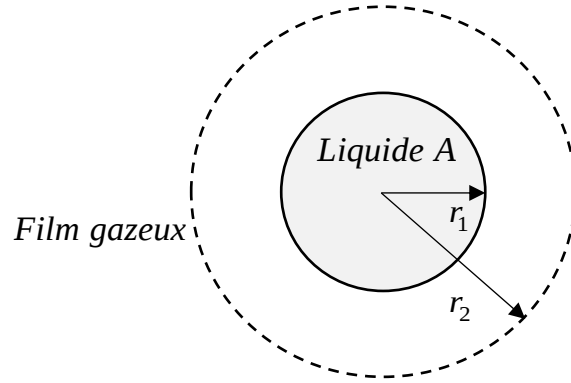


Figure II. 5. Evaporation d'une goutte liquide d'espèce A dans un film gazeux stagnant.

l'intégration de cette équation, après séparation des variables, entre x_{A1} et $x_A(r)$ pour la fraction molaire et entre r_1 et r pour le rayon, est

$$\int_{x_{A1}}^{x_A(r)} \frac{dx_A(r)}{1-x_A(r)} = C \int_{r_1}^r r^{-\frac{3n+4}{2}} dr$$

cette intégrale se calcule facilement et nous donne l'expression de la fraction molaire $x_A(r)$ en fonction du rayon r

$$\ln \frac{1-x_A(r)}{1-x_{A1}} = \frac{2C}{3n+2} \left(\frac{1}{r^{\frac{3n+2}{2}}} - \frac{1}{r_1^{\frac{3n+2}{2}}} \right) \quad (\text{II.19})$$

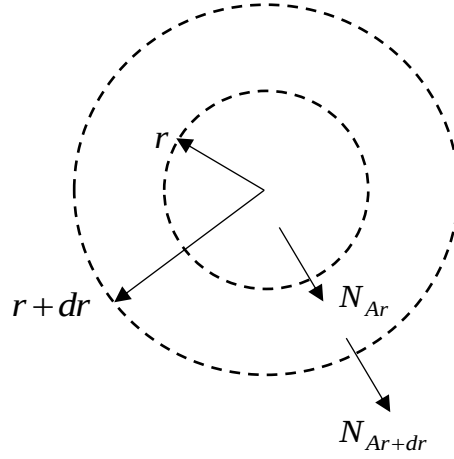


Figure II. 6. Surface de contrôle pour déduire le bilan de masse.

L'intégration de l'équation (II. 18) cette fois-ci, entre x_{A1} et x_{A2} pour la fraction molaire et entre r_1 et r_2 pour le rayon, est

$$\int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A(r)}{1-x_A(r)} = C \int_{r_1}^{r_2} r^{\frac{3n+4}{2}} dr$$

d'où

$$\ln \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} = \frac{2C}{3n+2} \left(\frac{1}{r_2^{\frac{3n+2}{2}}} - \frac{1}{r_1^{\frac{3n+2}{2}}} \right) \quad (\text{II.20})$$

L'élimination de la constante C entre les relations (II. 19) et (II.20), nous conduit à la relation

$$\frac{\ln \frac{1-x_A(r)}{1-x_{A1}}}{\frac{1}{r^{\frac{3n+2}{2}}} - \frac{1}{r_1^{\frac{3n+2}{2}}}} = \frac{\ln \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}}{\frac{1}{r_2^{\frac{3n+2}{2}}} - \frac{1}{r_1^{\frac{3n+2}{2}}}}$$

qui après simplification devient

$$\frac{1-x_A(r)}{1-x_{A1}} = \left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} \right)^{\frac{\alpha(r)}{\beta}} \quad (\text{II.21})$$

où $\alpha(r)$ et β sont

$$\alpha(r) = \frac{1}{r^{\frac{3n+2}{2}}} - \frac{1}{r_1^{\frac{3n+2}{2}}}, \quad \beta = \frac{1}{r_2^{\frac{3n+2}{2}}} - \frac{1}{r_1^{\frac{3n+2}{2}}}$$

le flux molaire total N_{Ar} à travers n'importe quelle sphère de rayon r compris entre r_1 et r_2 est

$$N_{Ar}(r_1) = \left[- \frac{cD_{AB,1} r^{\frac{3n}{2}}}{(1-x_A(r)) r_1^{\frac{3n}{2}}} \frac{dx_A(r)}{dr} \right]_{r=r_1}$$

la substitution de l'expression de la dérivée de la fraction molaire $\frac{dx_A(r)}{dr}$ calculée à partir de la relation (II. 21) pour $r = r_1$, nous donne

$$N_{Ar}(r_1) = \frac{3n+2}{2} \frac{cD_{AB,1}}{r_1^{\frac{3n+4}{2}} \left(\frac{1}{r_1^{\frac{3n+2}{2}}} - \frac{1}{r_2^{\frac{3n+2}{2}}} \right)} \ln \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} \quad (\text{II.21})$$

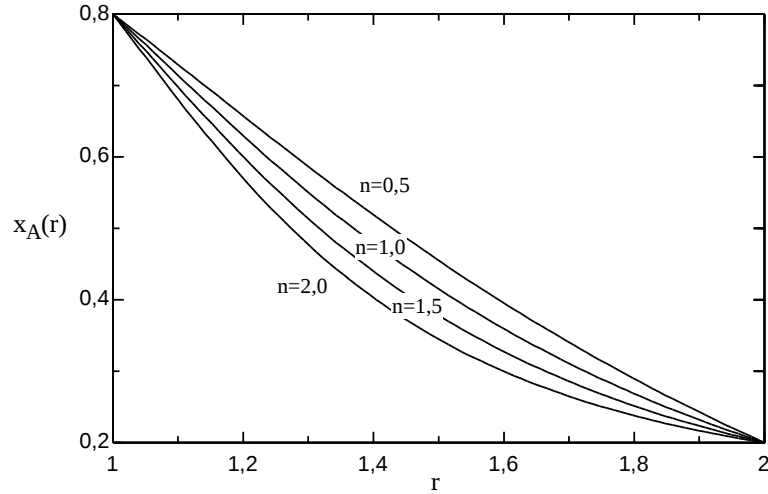


Figure II. 7. Profils des fractions molaires $x_A(r)$ en fonction du rayon r pour différentes valeurs de n .

II. 2. Contre-diffusion équimolaire

Dans le cas d'une diffusion équimolaire, nous avons

$$N_{Az} = -N_{Bz}$$

il est clair que la relation (II. 4) ne peut pas être utilisée car elle renferme une indétermination, pour cela, nous devons prendre la relation

$$N_{Az} = -cD_{AB} \frac{dx_A(z)}{dz}$$

qui après intégration entre les distances $z = z_1$ et $z = z$, nous conduit à l'expression

$$x_A(z) - x_{A1} = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} (z - z_1) \quad (\text{II.22})$$

d'où le flux molaire total de l'espèce A

$$N_{Az} = cD_{AB} \frac{x_{A1} - x_A(z)}{z - z_1}$$

à la distance $z = z_2$, ce flux molaire total est

$$N_{Az} = cD_{AB} \frac{x_{A1} - x_{A2}}{z_2 - z_1}$$

puisque le système est en régime permanent, nous avons toujours la constance du flux molaire total, et ainsi

$$cD_{AB} \frac{x_{A1} - x_A(z)}{z - z_1} = cD_{AB} \frac{x_{A1} - x_{A2}}{z_2 - z_1}$$

de cette égalité, le profil de la fraction molaire $x_A(z)$ de l'espèce A en fonction de la distance z s'écrit

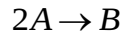
$$x_A(z) = x_{A1} + (x_{A2} - x_{A1}) \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} \quad (\text{II.23})$$

quant au profil de la fraction molaire $x_B(z)$ de l'espèce B en fonction de la distance z , il est donné par l'expression

$$x_B(z) = x_{B1} + (x_{B2} - x_{B1}) \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} \quad (\text{II.24})$$

II. 3. Diffusion avec réaction chimique hétérogène

Considérons un réacteur catalytique dans lequel se déroule la réaction chimique homogène



Nous supposons que chaque particule catalytique est entourée par un gaz stagnant contenant l'espèce A qui se transforme instantanément et irréversiblement en l'espèce B selon la réaction $2A \rightarrow B$, puis ces deux espèces quittent le réacteur dans un courant gazeux contenant maintenant les deux espèces A et B .

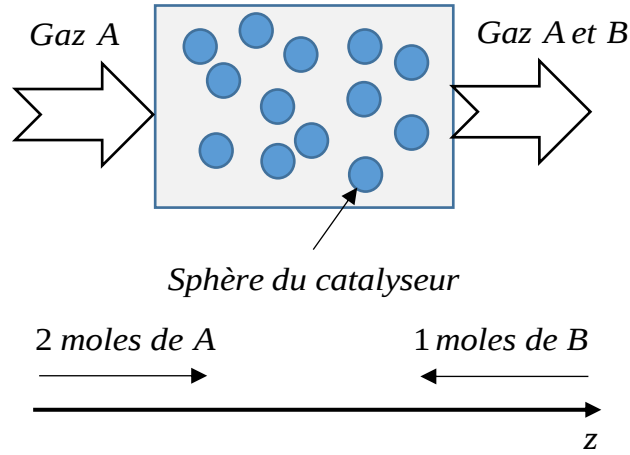


Figure II. 8. Schéma du réacteur catalytique et mouvement des espèces A et B .

Dans cette situation, pour chaque mole de l'espèce B se déplaçant dans la direction des z négatifs il y a deux moles de l'espèce A qui se déplacent dans la direction des z positifs. Par conséquent, en régime stationnaire, nous pouvons écrire, entre les flux molaires totaux des espèces A et B , la relation

$$N_{Bz} = -\frac{1}{2} N_{Az} \quad (\text{II.25})$$

le flux molaire total de l'espèce A est

$$N_{Az} = -cD_{AB} \frac{dx_A(z)}{dz} + x_A(z)(N_{Az} + N_{Bz})$$

en y substituons la relation (II. 25), nous obtenons

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

$$\frac{dx_A(z)}{1 - \frac{1}{2} x_A(z)} = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} dz \quad (\text{II.26})$$

l'intégration de cette relation entre les distances $z = 0$ et $z = \delta$ est

$$\int_{x_{A0}}^0 \frac{dx_A(z)}{1 - \frac{1}{2}x_A(z)} = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} \int_0^\delta dz$$

$$\left[-2 \ln \left(1 - \frac{1}{2}x_A(z) \right) \right]_{x_{A0}}^0 = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} [z]_0^\delta$$

soit

$$2 \ln \left(1 - \frac{1}{2}x_{A0} \right) = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} \delta \quad (\text{II.27})$$

en intégrant encore la relation (II.26) entre les distances $z = 0$ et $z = z$, nous trouvons

$$\left[-2 \ln \left(1 - \frac{1}{2}x_A(z) \right) \right]_{x_{A0}}^{x_A(z)} = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} [z]_0^z$$

$$2 \ln \left(1 - \frac{1}{2}x_{A0} \right) - 2 \ln \left(1 - \frac{1}{2}x_A(z) \right) = -\frac{N_{Az}}{cD_{AB}} z \quad (\text{II.28})$$

comme le rapport $\frac{N_{Az}}{cD_{AB}}$ est constant, nous pouvons écrire alors

$$\frac{\ln \left(1 - \frac{1}{2}x_{A0} \right)}{\delta} = \frac{\ln \left(1 - \frac{1}{2}x_{A0} \right) - \ln \left(1 - \frac{1}{2}x_A(z) \right)}{z}$$

$$\ln \left(1 - \frac{1}{2}x_{A0} \right)^{\frac{z}{\delta}} = \ln \frac{1 - \frac{1}{2}x_{A0}}{1 - \frac{1}{2}x_A(z)}$$

d'où la relation

$$x_A(z) = 2 - 2 \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right)^{1 - \frac{z}{\delta}} \quad (\text{II.29})$$

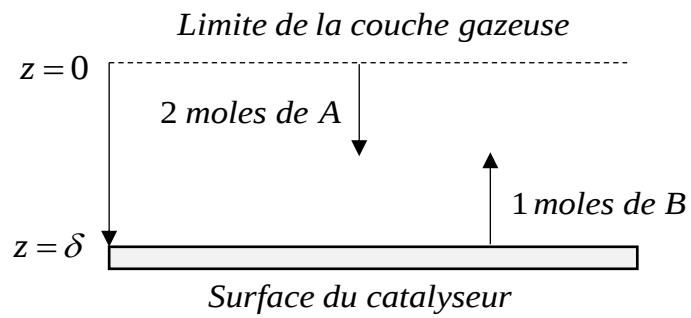


Figure II. 9. Schéma de la surface du catalyseur où la réaction $2A \rightarrow B$ a lieu.

Le flux molaire total de l'espèce A est

$$N_{Az}(z=0) = - \frac{cD_{AB}}{1 - \frac{1}{2} x_A(0)} \left[\frac{dx_A(z)}{dz} \right]_{z=0}$$

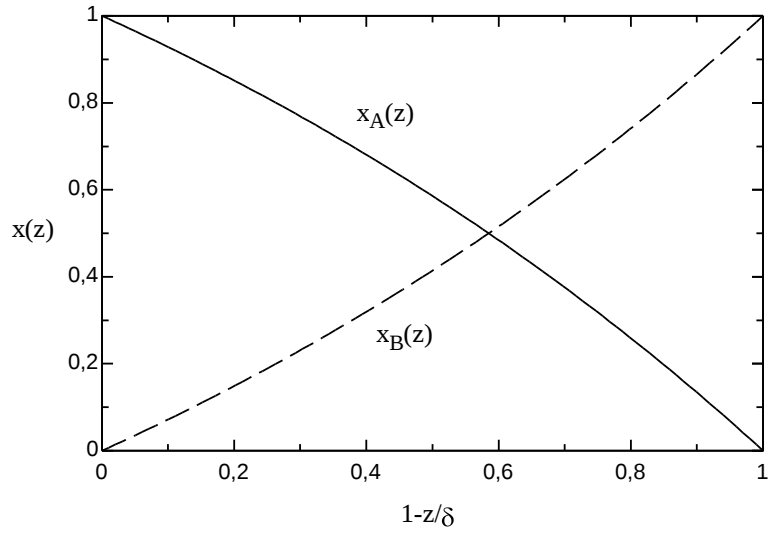


Figure II. 10. Profils des fractions molaires $x_A(z)$ et $x_B(z)$ en fonction de z pour la réaction $2A \rightarrow B$.

la dérivée de la fraction molaire $x_A(z)$ par rapport à la distance z est

$$\frac{dx_A(z)}{dz} = -\frac{2 \ln\left(1 - \frac{1}{2}x_{A0}\right)}{\delta} \left(1 - \frac{1}{2}x_{A0}\right)^{1-\frac{z}{\delta}}$$

sa substitution dans l'expression du flux molaire total pour $z = 0$ nous conduit à

$$N_{Az}(z=0) = -\frac{cD_{AB}}{1 - \frac{1}{2}x_{A0}} \frac{2\left(1 - \frac{1}{2}x_{A0}\right) \ln\left(1 - \frac{1}{2}x_{A0}\right)}{\delta}$$

ou encore

$$N_{Az}(z=0) = \frac{2cD_{AB}}{\delta} \left(-\ln \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right) \right)$$

par conséquent, le flux molaire total est

$$N_{Az}(z=0) = \frac{2cD_{AB}}{\delta} \ln \frac{1}{1 - \frac{1}{2} x_{A0}} \quad (\text{II.30})$$

cette quantité peut être interprétée comme le taux de réaction par unité de surface du catalyseur.

A présent, supposons que la réaction $2A \rightarrow B$ n'est pas instantanée sur la surface du catalyseur. Admettons, dans ce cas, que le taux de disparition de l'espèce A sur la surface du catalyseur est proportionnel à la concentration de l'espèce A dans le liquide sur l'interface

$$N_{Az} = k_1'' c x_A \quad (\text{II.31})$$

où k_1'' est la constante de la réaction du premier ordre.

Puisque le régime est permanent, le flux molaire de l'espèce A qui traverse la surface unité à la position z est le même que celui qui traverse la surface unité à la position $z + dz$, d'où le bilan de masse

$$N_{Az} S = N_{Az+dz} S$$

avec le développement de Taylor appliqué au flux molaire N_{Az+dz} , nous obtenons

$$N_{Az} S = \left(N_{Az} + \frac{dN_{Az}}{dz} dz \right) S$$

c'est-à-dire

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0 \quad (\text{II.32})$$

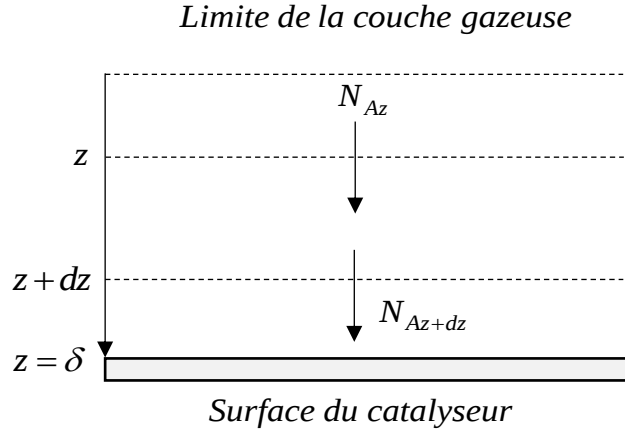


Figure II. 11. Schéma pour déduire le bilan de masse de la réaction $2A \rightarrow B$.

le flux molaire N_{Az} de l'espèce A , à partir de l'équation (II.26), est

$$N_{Az} = - \frac{cD_{AB}}{1 - \frac{1}{2}x_A(z)} \frac{dx_A(z)}{dz}$$

si nous substituons cette expression dans l'équation (II.32), nous obtenons l'équation différentielle ordinaire

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{2}x_A(z)} \frac{dx_A(z)}{dz} \right) = 0$$

dont les conditions aux limites sont

$$z = 0, \quad x_A(z) = x_{A0}$$

$$z = \delta, \quad x_A(z) = \frac{N_{Az}}{k_1''c}$$

la solution de cette équation différentielle ordinaire est

$$-2 \ln \left(1 - \frac{1}{2} x_A(z) \right) = C_1 z + C_2$$

les constantes d'intégration C_1 et C_2 sont obtenues à partir des conditions aux limites, et sont

$$C_1 = \frac{2 \ln \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right) - 2 \ln \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1'' c} \right)}{\delta}$$

$$C_2 = -2 \ln \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right)$$

par suite, la fraction molaire $x_A(z)$ de l'espèce A s'écrit

$$1 - \frac{1}{2} x_A(z) = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1'' c} \right)^{\frac{z}{\delta}} \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right)^{1 - \frac{z}{\delta}} \quad (\text{II.33})$$

le flux molaire N_{Az} de l'espèce A , à partir de l'équation (II.26), est

$$N_{Az}(z=0) = - \frac{c D_{AB}}{1 - \frac{1}{2} x_A(0)} \left[\frac{dx_A(z)}{dz} \right]_{z=0}$$

la fraction molaire $x_A(z)$ de l'espèce A , à partir de la relation (II.33), s'écrit

$$x_A(z) = 2 - 2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1'' c} \right)^{\frac{z}{\delta}} \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right)^{1 - \frac{z}{\delta}}$$

et sa dérivée pour $z = 0$ est

$$\left[\frac{dx_A(z)}{dz} \right]_{z=0} = \frac{2}{\delta} \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right) \left[\ln \left(1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1'' c} \right) - \ln \left(1 - \frac{1}{2} x_{A0} \right) \right]$$

ce qui nous donne pour le flux molaire N_{Az} de l'espèce A l'expression

$$N_{Az}(z=0) = \frac{2cD_{AB}}{\delta} \ln \frac{1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1''c}}{1 - \frac{1}{2} x_{A0}} \quad (\text{II.34})$$

Pour k_1'' très grand ($\frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1''c}$ très petit), le développement de Taylor

du terme $\ln\left(1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1''c}\right)$ en utilisant la formule

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} + \dots$$

nous conduit à la relation

$$\ln\left(1 - \frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1''c}\right) = -\frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1''c}$$

en la substituons dans l'expression du flux molaire N_{Az} de l'espèce A , nous obtenons

$$N_{Az}(z=0) = \frac{2cD_{AB}}{\delta} \left[-\frac{1}{2} \frac{N_{Az}}{k_1''c} - \ln\left(1 - \frac{1}{2} x_{A0}\right) \right]$$

ou encore

$$N_{Az}(z=0) = \frac{2cD_{AB}}{\delta \left(1 + \frac{D_{AB}}{k_1''\delta}\right)} \ln \frac{1}{1 - \frac{1}{2} x_{A0}} \quad (\text{II.35})$$

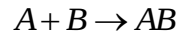
Le terme $\frac{D_{AB}}{k_1''\delta}$ montre l'effet de la cinétique réactionnelle de la surface du catalyseur sur le processus de la diffusion-réaction.

L'inverse du terme $\frac{D_{AB}}{k_1''\delta}$ est appelé le deuxième nombre de DamKöhler Da_{II}

$$Da_{II} = \frac{k_1''\delta}{D_{AB}}$$

II. 4. Diffusion avec réaction chimique homogène

Considérons un récipient contenant un liquide B dans lequel se dissout et diffuse, isothermiquement, un gaz A qui subit une réaction homogène et irréversible du premier ordre tel que



le bilan de masse, en régime permanent, de l'espèce A dans le volume de contrôle $S dz$ est

$$N_{Az}S - k_1'''c_A S dz = N_{Az+dz}S$$

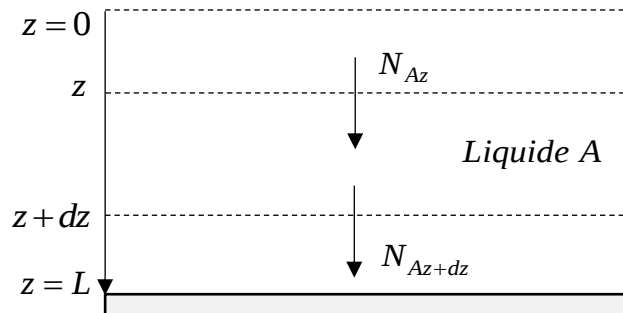


Figure II. 12. Schéma pour déduire le bilan de masse de la réaction $A + B \rightarrow AB$.

l'utilisation d'un développement de Taylor, pour le flux molaire N_{Az+dz} , nous donne

$$N_{Az}S - k_1'''c_A S dz = \left(N_{Az} + \frac{dN_{Az}}{dz} dz \right) S$$

$$N_{Az}S - k_1'''c_A S dz = N_{Az}S + \frac{dN_{Az}}{dz} S dz$$

d'où

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

en y substituant le flux molaire N_{Az} à partir de la loi de Fick

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz}$$

nous obtenons, pour la concentration de l'espèce A, l'équation différentielle ordinaire

$$D_{AB} \frac{d^2c_A}{dz^2} - k_1'''c_A = 0 \quad (\text{II.36})$$

avec les conditions aux limites

$$z = 0, \quad c_A(z) = c_{A0}$$

$$z = L, \quad \frac{dc_A}{dz} = 0$$

si nous introduisons les grandeurs adimensionnelles

$$\xi = \frac{z}{L}, \quad \Gamma(\xi) = \frac{c_A}{c_{A0}}$$

dans l'équation différentielle ordinaire (II. 36), nous obtenons

$$D_{AB} \frac{d^2(c_{A0}\Gamma(\xi))}{d(L\xi)^2} - k_1'''(c_{A0}\Gamma(\xi)) = 0$$

c'est à-dire

$$\frac{d^2\Gamma(\xi)}{d\xi^2} - \Phi^2\Gamma(\xi) = 0 \quad (\text{II.37})$$

où le paramètre constant Φ est

$$\Phi^2 = \frac{k_1'''L^2}{D_{AB}}$$

pour la fonction $\Gamma(\xi)$, les conditions aux limites s'écrivent

$$\xi = 0, \Gamma(\xi) = 1$$

$$\xi = 1, \frac{d\Gamma(\xi)}{d\xi} = 0$$

la solution de l'équation différentielle ordinaire (II. 37) est

$$\Gamma(\xi) = C_1 e^{\Phi\xi} + C_2 e^{-\Phi\xi} \quad (\text{II.38})$$

les constantes d'intégration C_1 et C_2 sont déterminées à partir des conditions aux limites pour la fonction $\Gamma(\xi)$ et sont

$$C_1 = \frac{e^{-\Phi\xi}}{2 \cosh \Phi}, \quad C_2 = \frac{e^{\Phi\xi}}{2 \cosh \Phi}$$

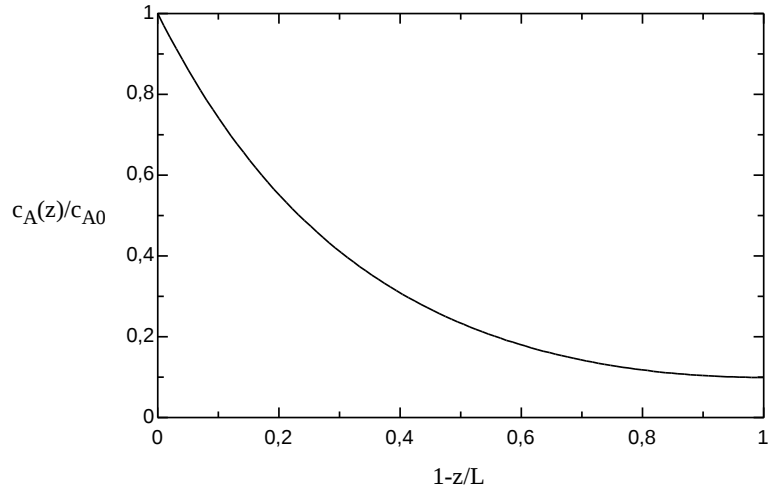


Figure II. 13. Profil de la concentration molaire $\frac{c_A(z)}{c_{A0}}$ en fonction de z .

après substitution de ces constantes d'intégration dans la solution (II. 38), nous obtenons pour la fonction $\Gamma(\xi)$ l'expression

$$\Gamma(\xi) = \frac{\cosh \Phi(1-\xi)}{\cosh \Phi}$$

qui s'écrit en variables originaires sous la forme

$$\frac{c_A(z)}{c_{A0}} = \frac{\cosh \sqrt{\frac{k_1'' L^2}{D_{AB}}} \left(1 - \frac{z}{L}\right)}{\cosh \sqrt{\frac{k_1'' L^2}{D_{AB}}}} \quad (\text{II.39})$$

le flux molaire N_{Az} de l'espèce A est

$$N_{Az}(z=0) = -D_{AB} \left[\frac{dc_A(z)}{dz} \right]_{z=0}$$

en utilisons l'expression (II. 39), nous trouvons

$$N_{Az}(z=0) = \sqrt{D_{AB} k_1'''} c_{A0} \tanh \sqrt{\frac{k_1''' L^2}{D_{AB}}} \quad (\text{II.40})$$

II. 5. Absorption d'un gaz par un liquide ruisselant

Considérons l'absorption d'un gaz d'espèce A dans un film liquide B en écoulement laminaire et bidimensionnel sur une surface verticale sous l'effet de la gravité. Avant de commencer les calculs, adoptons les hypothèses suivantes :

- a) La diffusion du gaz dans le film liquide n'affecte pas son profil de vitesse,
- b) La solubilité du gaz dans le film liquide est très faible de sorte que la viscosité du liquide ne change pas durant le processus d'absorption,
- c) La diffusion du gaz dans le film liquide est très lente ce qui nous conduit à supposer que la profondeur de pénétration du gaz dans le film liquide est très petite devant l'épaisseur du film liquide

Le mouvement du film liquide B sur le plan vertical est régi par l'équation de continuité

$$\frac{\partial V_z(z, x)}{\partial z} + \frac{\partial V_x(z, x)}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.41})$$

et l'équation du mouvement

$$V_z(z, x) \frac{\partial V_z(z, x)}{\partial z} + V_x(z, x) \frac{\partial V_z(z, x)}{\partial x} = g + \nu \frac{\partial^2 V_z(z, x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.42})$$

subjectes aux conditions aux limites

$$x=0, \quad \frac{dV_z(x)}{dx} = 0 \quad (\text{II.42a})$$

$$x = \delta, V_z(x) = 0 \quad (\text{II.42b})$$

le vecteur vitesse $\vec{V}(z, x)$ de l'écoulement bidimensionnel dans le plan (z, x) est

$$\vec{V}(z, x) = V_z(z, x)\vec{k} + V_x(z, x)\vec{i}$$

mais puisque le film liquide B est très mince, il est légitime d'admettre que la composante $V_x(z, x)$ du vecteur vitesse $\vec{V}(z, x)$ est nulle, d'où

$$V_x(z, x) = 0$$

cela nous conduit, à partir de l'équation de continuité (II. 41), à écrire

$$\frac{\partial V_z(z, x)}{\partial z} = 0$$

cette relation montre que la composante de la vitesse $V_z(z, x)$ du vecteur vitesse $\vec{V}(z, x)$ ne dépendra que de la coordonnées x

$$V_z(z, x) = V_z(x)$$

avec ces approximations, l'équation du mouvement (II. 42) du film liquide B , se réduit à l'équation

$$\nu \frac{d^2 V_z(x)}{dx^2} + g = 0$$

dont la solution est

$$V_z(x) = -\frac{g}{2\nu} x^2 + C_1 x + C_2$$

où C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration à déterminer à partir des conditions aux limites (II. 42a) et (II. 42b), dans ce cas

$$C_1 = 0, C_2 = \frac{g\delta^2}{2\nu}$$

ainsi, nous obtenons pour le profil de la vitesse $V_z(x)$ l'expression

$$V_z(x) = V_{\max} \left(1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right) \quad (\text{II.43})$$

où la vitesse maximale $V_{\max}$ est

$$V_{\max} = \frac{g\delta^2}{2\nu}$$

comme le régime est permanent, le bilan de masse de l'espèce A s'écrit

$$N_{Az} W dx + N_{Ax} W dz = N_{Az+dz} W dx + N_{Ax+dx} W dz$$

l'utilisation d'un développement de Taylor pour les flux molaires N_{Az+dz} et N_{Ax+dx} , nous donne

$$N_{Az} W dx + N_{Ax} W dz = \left(N_{Az} + \frac{dN_{Az}}{dz} dz \right) W dx + \left(N_{Ax} + \frac{dN_{Ax}}{dx} dx \right) W dz$$

relation, qui après simplification, devient

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.44})$$

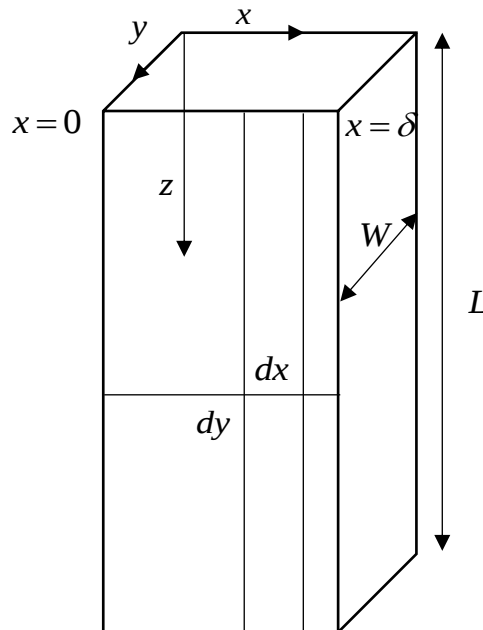


Figure II. 14. Absorption d'un gaz A dans un film liquide B .

avec la supposition d'une concentration c constante, le flux molaire N_{Az} de l'espèce A dans la direction z , conformément à l'équation (I. 62a), s'écrit

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z} + c_A(z, x) V_z^*(x)$$

puisque le transfert de l'espèce A dans la direction z se fait essentiellement par convection et que pour les solutions diluées $V_z^*(x) = V_z(x)$, cette équation se simplifie et devient

$$N_{Az} = c_A(z, x) V_z(x) \quad (\text{II.45})$$

en ce qui concerne le transfert de l'espèce A dans la direction x , il se fait par diffusion, c'est-à-dire qu'il n'y a pratiquement aucun transfert par convection à cause de la faible solubilité de l'espèce A dans le liquide B , de ce fait, le flux molaire N_{Ax} de l'espèce A dans la direction x s'écrit

$$N_{Ax} = -D_{AB} \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} \quad (\text{II.46})$$

en substituant les relations (II. 43), (II. 45) et (II. 46) dans l'équation (II. 44), nous obtenons l'équation différentielle aux dérivées partielles

$$V_{\max} \left(1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right) \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A(z, x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.47})$$

avec les conditions aux limites

$$z = 0, c_A(z, x) = 0 \quad (\text{II.47a})$$

$$x = 0, c_A(z, x) = c_{A0} \quad (\text{II.47b})$$

$$x = \delta, \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.47c})$$

la première condition aux limites traduit le fait que le liquide B est pur quand il arrive en haut de la surface verticale, la seconde condition aux limites stipule qu'à l'interface liquide-gaz, la concentration c_A de l'espèce A est déterminée par sa solubilité c_{A0} dans le liquide B et la troisième condition aux limites traduit le fait que l'espèce A ne peut pas traverser la surface verticale.

Selon l'hypothèse d'un *temps court de contact*, l'espèce A ne pénètre que sur une courte distance de l'interface liquide-gaz, par conséquent, l'espèce A sentira que le liquide se déplace avec la vitesse $V_{\max}$ et que la surface verticale est située à une distance infinie, avec ces hypothèses simplificatrices, nous pouvons reformuler les équations (II. 47), (II. 47a), (II. 47b) et (II. 47c) et écrire

$$V_{\max} \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A(z, x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.48})$$

$$z = 0, c_A(z, x) = 0 \quad (\text{II.48a})$$

$$x = 0, c_A(z, x) = c_{A0} \quad (\text{II.48b})$$

$$x = \infty, c_A(z, x) = 0 \quad (\text{II.48c})$$

si nous introduisons la variable adimensionnelle

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \quad (\text{II.49})$$

et nous calculons les dérivées partielles $\frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z}$ et $\frac{\partial^2 c_A(z, x)}{\partial x^2}$ en fonction de cette nouvelle variable adimensionnelle η , nous obtenons

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z} &= \frac{dc_A(z, x)}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial z}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{x}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \right) = -\frac{1}{2} \frac{\eta}{z} \\ \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z} &= -\frac{1}{2} \frac{\eta}{z} \frac{dc_A(z, x)}{d\eta}\end{aligned}\quad (\text{II.50})$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} &= \frac{dc_A(z, x)}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \right) = \frac{1}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \\ \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} &= \frac{1}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \frac{dc_A(z, x)}{d\eta} \\ \frac{\partial^2 c_A(z, x)}{\partial x^2} &= \frac{1}{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}} \frac{d^2 c_A(z, x)}{d\eta^2}\end{aligned}\quad (\text{II.51})$$

la substitution des relations (II. 50) et (II. 51) dans l'équation (II. 48), nous conduit à l'équation

$$-\frac{1}{2} \frac{\eta}{z} \frac{dc_A(z, x)}{d\eta} = \frac{D_{AB}}{V_{\max}} \frac{1}{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}} \frac{d^2 c_A(z, x)}{d\eta^2} \quad (\text{II.52})$$

avec la concentration adimensionnelle $\Sigma(\eta)$ définie par

$$\Sigma(\eta) = \frac{c_A(z, x)}{c_{A0}}$$

l'équation différentielle (II. 52) devient

$$\frac{d^2 \Sigma(\eta)}{d\eta^2} + 2\eta \frac{d\Sigma(\eta)}{d\eta} = 0 \quad (\text{II.53})$$

$$\eta = 0, \quad \Sigma(\eta) = 1 \quad (\text{II.53a})$$

$$\eta = \infty, \quad \Sigma(\eta) = 0 \quad (\text{II.53b})$$

pour réduire l'ordre de l'équation différentielle ordinaire (II. 53), nous introduisons la fonction $\bar{\Sigma}(\eta)$ tel que

$$\bar{\Sigma}(\eta) = \frac{d\Sigma(\eta)}{d\eta} \quad (\text{II.54})$$

d'où

$$\frac{d\bar{\Sigma}(\eta)}{d\eta} + 2\eta \bar{\Sigma}(\eta) = 0$$

dont la solution est

$$\bar{\Sigma}(\eta) = C_1 e^{-\eta^2}$$

delà

$$\frac{d\Sigma(\eta)}{d\eta} = C_1 e^{-\eta^2}$$

et ainsi

$$\Sigma(\eta) = C_1 \int_0^\eta e^{-\eta'^2} d\eta' + C_2 \quad (\text{II.55})$$

où C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration que nous déterminons à partir des conditions aux limites (II. 53a) et (II. 53b)

$$C_1 \int_0^0 e^{-\eta^2} d\eta + C_2 = 1, \quad C_1 \int_0^\infty e^{-\eta^2} d\eta + C_2 = 0$$

des ces relations, il suit

$$C_1 = -\frac{1}{\int_0^\infty e^{-\eta^2} d\eta}, \quad C_2 = 1$$

en substituant les expressions de ces constantes d'intégration dans l'équation (II. 55), nous obtenons

$$\Sigma(\eta) = 1 - \frac{\int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta}{\int_0^\infty e^{-\eta^2} d\eta} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta \quad (\text{II.56})$$

à partir de la définition de la fonction erreur $\text{erf}(\eta)$

$$\text{erf}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta$$

l'équation (II. 56) s'écrit

$$\Sigma(\eta) = 1 - \text{erf}(\eta)$$

il s'ensuit que

$$\frac{c_A(z, x)}{c_{A0}} = 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \right) \quad (\text{II.57})$$

le flux molaire N_{Ax} de l'espèce A à l'interface liquide-gaz est

$$N_{Ax}(x=0) = -D_{AB} \left(\frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

avec la dérivée de la fonction erreur donnée par la formule

$$\frac{d(\operatorname{erf}(\eta))}{d\alpha} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{d\eta}{d\alpha} e^{-\eta^2}$$

nous obtenons pour le gradient de la concentration $c_A(z, x)$ l'expression

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} &= -\frac{2c_{A0}}{\sqrt{\pi}} \frac{d\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}}\right)}{dx} e^{-\frac{x^2}{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \\ \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} &= -\frac{2c_{A0}}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\frac{x^2}{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}}}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}} \end{aligned}$$

qui s'écrit pour $x = 0$

$$\left(\frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{2c_{A0}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}}$$

ainsi

$$N_{Ax}(x=0) = \frac{2c_{A0}D_{AB}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}}$$

soit au final

$$N_{Ax}(x=0) = c_{A0} \sqrt{\frac{D_{AB}V_{\max}}{\pi z}} \quad (\text{II.58})$$

la masse totale de l'espèce A absorbée à l'interface liquide-gaz est

$$m_A = \int_0^W \int_0^L N_{Ax}(x=0) dz dy$$

en y substituant l'expression (II. 58), il vient

$$m_A = \int_0^W \int_0^L c_{A0} \sqrt{\frac{D_{AB} V_{\max}}{\pi z}} dz dy$$

en intégrant, nous obtenons

$$m_A = c_{A0} W L \sqrt{\frac{4 D_{AB} V_{\max}}{\pi L}} \quad (\text{II.59})$$

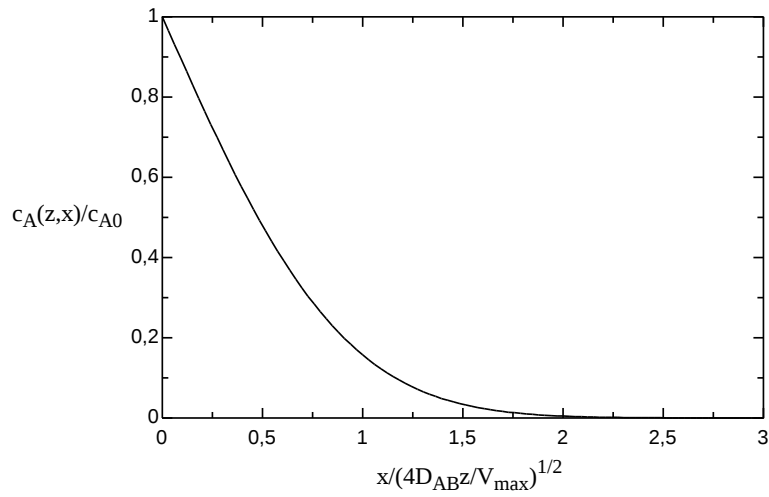


Figure II. 15. Profil de la concentration molaire $\frac{c_A(z,x)}{c_{A0}}$ en

fonction de $\frac{x}{\sqrt{\frac{4D_{AB}z}{V_{\max}}}}$.

II. 6. Dissolution d'un solide dans un liquide ruisselant

Considérons le ruissellement bidimensionnel et laminaire d'un liquide B d'épaisseur constante δ sur une surface verticale constituée d'une espèce A légèrement soluble dans ce liquide. Le mouvement du liquide B sur la surface soluble est décrit par ces deux équation qui sont l'équation de continuité et l'équation du mouvement

$$\frac{\partial V_z(z, x)}{\partial z} + \frac{\partial V_x(z, x)}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.60})$$

$$V_z(z, x) \frac{\partial V_z(z, x)}{\partial z} + V_x(z, x) \frac{\partial V_z(z, x)}{\partial x} = g + \nu \frac{\partial^2 V_z(z, x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.61})$$

puisque le film liquide B est très mince, il est légitime d'admettre que la composante $V_x(z, x)$ du vecteur vitesse $\vec{V}(z, x)$ est nulle, d'où

$$V_x(z, x) = 0$$

cela nous conduit, à partir de l'équation de continuité (II. 60), à écrire

$$\frac{\partial V_z(z, x)}{\partial z} = 0$$

cette relation montre que la composante de la vitesse $V_z(z, x)$ du vecteur vitesse $\vec{V}(z, x)$ ne dépendra que de la coordonnées x

$$V_z(z, x) = V_z(x)$$

avec ces simplifications, l'équation du mouvement devient

$$\nu \frac{d^2 V_z(x)}{dx^2} + g = 0 \quad (\text{II.62})$$

avec les conditions aux limites

$$x = 0, V_z(x) = 0 \quad (\text{II.62a})$$

$$x = \delta, \frac{dV_z(x)}{dx} = 0 \quad (\text{II.62b})$$

la solution de l'équation (II. 62) est

$$V_z(x) = -\frac{g}{2\nu}x^2 + C_1x + C_2$$

où les constantes d'intégration C_1 et C_2 , déterminées à partir des conditions aux limites, sont

$$C_1 = \frac{g\delta}{\nu}, \quad C_2 = 0$$

et cela nous conduit au profil de la vitesse $V_z(x)$ du film liquide B que nous écrivons sous la forme

$$V_z(x) = \frac{g\delta^2}{2\nu} \left(2\left(\frac{x}{\delta}\right) - \left(\frac{x}{\delta}\right)^2 \right) \quad (\text{II.63})$$

le transfert de l'espèce A dans le film liquide B est décrit par l'équation (II. 47) (où le profil de la vitesse (II. 43) est remplacé par le profil de la vitesse (II. 63)), nous avons donc

$$\frac{g\delta^2}{2\nu} \left(2\left(\frac{x}{\delta}\right) - \left(\frac{x}{\delta}\right)^2 \right) \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A(z, x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.64})$$

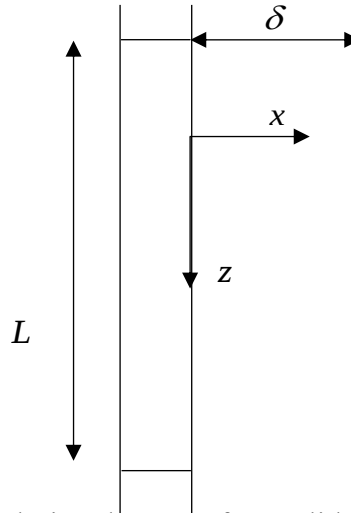


Figure II. 16. Dissolution d'une surface solide constituée d'une espèce A dans un film liquide B .

comme l'espèce A est peu soluble dans le liquide B , il est possible de considérer que la diffusion se fait sur une distance très faible par rapport à l'épaisseur δ du film liquide B , dans ce cas, nous pouvons écrire alors

$$\left(\frac{x}{\delta}\right) \gg \left(\frac{x}{\delta}\right)^2$$

et le profil de la vitesse $V_z(x)$ du film liquide B devient

$$V_z(x) = \frac{g\delta^2}{2\nu} \left(2 \left(\frac{x}{\delta} \right) \right)$$

soit

$$V_z(x) = \frac{g\delta}{\nu} x$$

avec cette approximation, l'équation (II. 64) se réduit à

$$x \frac{\partial c_A(z, x)}{\partial z} = \frac{D_{AB} \nu}{g\delta} \frac{\partial^2 c_A(z, x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.65})$$

avec les conditions aux limites

$$z = 0, \quad c_A(z, x) = 0 \quad (\text{II.65a})$$

$$x = 0, \quad c_A(z, x) = c_{A0} \quad (\text{II.65b})$$

$$x = \infty, \quad c_A(z, x) = 0 \quad (\text{II.65c})$$

La première condition aux limites traduit le fait que le liquide B est pur quand il arrive en haut de la surface verticale, la seconde condition aux limites stipule qu'à l'interface liquide-gaz, la concentration c_A de l'espèce A est déterminée par sa solubilité c_{A0} dans le liquide B et la troisième condition aux limites vient du fait que l'espèce A est nulle loin de la surface verticale.

avec la variable adimensionnelle η et la concentration molaire adimensionnelle $\Sigma(\eta)$

$$\eta = x \left(\frac{g\delta}{9D_{AB} \nu z} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \Sigma(\eta) = \frac{c_A(z, x)}{c_{A0}}$$

l'équation (II. 65) se réduit à l'équation différentielle ordinaire

$$\frac{d^2 \Sigma(\eta)}{d\eta^2} + 3\eta^2 \frac{d\Sigma(\eta)}{d\eta} = 0 \quad (\text{II.66})$$

avec les conditions aux limites

$$\eta = 0, \quad \Sigma(\eta) = 1 \quad (\text{II.66a})$$

$$\eta = \infty, \quad \Sigma(\eta) = 0 \quad (\text{II.66b})$$

pour résoudre cette équation différentielle réduisons son ordre en posant

$$\bar{\Sigma}(\eta) = \frac{d\Sigma(\eta)}{d\eta}$$

d'où la nouvelle équation différentielle

$$\frac{d\bar{\Sigma}(\eta)}{d\eta} + 3\eta^2 \bar{\Sigma}(\eta) = 0$$

dont la solution est

$$\bar{\Sigma}(\eta) = C_1 e^{-\eta^3}$$

il s'ensuit, alors

$$\frac{d\Sigma(\eta)}{d\eta} = C_1 e^{-\eta^3}$$

l'intégration de cette relation, nous donne le profil de la concentration adimensionnel, à savoir

$$\Sigma(\eta) = C_1 \int_0^{\eta} e^{-\eta^3} d\eta + C_2$$

où C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration déduites des conditions aux limites (II. 66a) et (II. 66b)

$$C_1 \int_0^0 e^{-\eta^3} d\eta + C_2 = 1, \quad C_1 \int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta + C_2 = 0$$

soient

$$C_1 = -\frac{1}{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta}, \quad C_2 = 1$$

après la substitution de ces constantes dans le profil adimensionnel de la concentration, nous obtenons

$$\Sigma(\eta) = 1 - \frac{\int_0^\eta e^{-\eta^3} d\eta}{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta} = \frac{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta - \int_0^\eta e^{-\eta^3} d\eta}{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta}$$

relation qui s'écrit sous la forme

$$\Sigma(\eta) = \frac{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta + \int_\eta^0 e^{-\eta^3} d\eta}{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta}$$

soit au final

$$\Sigma(\eta) = \frac{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta}{\int_0^\infty e^{-\eta^3} d\eta} \quad (\text{II.67})$$

Introduisons la fonction gamma $\Gamma(n)$ qui se définit par l'intégrale

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} \beta^{n-1} e^{-\beta} d\beta$$

si nous posons que

$$\beta = \eta^3, \quad d\beta = 3\eta^2 d\eta$$

l'intégrale $\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta$ s'écrit

$$\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta = \int_0^{\infty} e^{-\beta} \frac{d\beta}{3\beta^{\frac{2}{3}}} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \beta^{-\frac{2}{3}} e^{-\beta} d\beta$$

en comparant cette relation avec la définition de la fonction gamma, nous remarquons que

$$n-1 = -\frac{2}{3}$$

d'où

$$n = \frac{1}{3}$$

et delà, il vient

$$\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta = \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{3} + 1\right) = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)$$

avec ces manipulations, nous avons pour la concentration molaire $c_A(z, x)$ de l'espèce A la formule

$$\frac{c_A(z, x)}{c_{A0}} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\eta^3} d\eta}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \quad (\text{II.68})$$

le flux molaire N_{Ax} de l'espèce A à l'interface surface soluble-liquide B est

$$\begin{aligned} N_{Ax}(x=0) &= -D_{AB} \left(\frac{\partial c_A(z, x)}{\partial x} \right)_{x=0} \\ &= -D_{AB} c_{A0} \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{d}{d\eta} \left(\frac{c_A(z, x)}{c_{A0}} \right) \right)_{x=0} \end{aligned}$$

sachant que

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(x \left(\frac{g\delta}{9D_{AB} \nu z} \right)^{\frac{1}{3}} \right) = \left(\frac{g\delta}{9D_{AB} \nu z} \right)^{\frac{1}{3}}$$

il vient

$$N_{Ax}(x=0) = -D_{AB} c_{A0} \left(- \left(\frac{g\delta}{9D_{AB} \nu z} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{e^{-\eta^3}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \right)_{x=0}$$

relation, qui après simplification, s'écrit

$$N_{Ax}(x=0) = \frac{c_{A0}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \left(\frac{gD_{AB}^2 \delta}{9\nu z} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.69})$$

la masse totale de l'espèce A dissoute dans le liquide B est

$$m_A = \int_0^W \int_0^L N_{Ax}(x=0) dz dy$$

en y substituant la relation (II. 69)

$$m_A = \int_0^W \int_0^L \frac{c_{A0}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \left(\frac{g D_{AB}^2 \delta}{9 \nu z} \right)^{\frac{1}{3}} dz dy$$

et en intégrant, nous obtenons

$$m_A = \frac{2 D_{AB} c_{A0} W L}{\Gamma\left(\frac{7}{3}\right)} \left(\frac{g \delta}{9 D_{AB} \nu L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.70})$$

II. 7. Diffusion avec réaction chimique dans un milieu catalytique poreux

Considérons la diffusion d'un gaz, contenant l'espèce A comme réactif et l'espèce B comme produit, avec un taux molaire de production par unité de volume Ω , à travers un réacteur catalytique poreux constitué de particules sphériques de rayon R .

Commençons par faire un bilan massique de l'espèce A dans une calotte d'épaisseur dr . En régime permanent, la somme de la masse $4\pi r^2 N_{Ar}$ de l'espèce A qui traverse la sphère de rayon r et le taux de production $\Omega 4\pi r^2 dr$ est égale à la masse $4\pi (r + dr)^2 N_{Ar+dr}$ de l'espèce A qui quitte la sphère de rayon $r + dr$, mathématiquement, cela se traduit par l'équation

$$4\pi r^2 N_{Ar} + 4\pi r^2 dr \Omega = 4\pi (r + dr)^2 N_{Ar+dr} \quad (\text{II.71})$$

le flux molaire total N_{Ar+dr} au rayon $r + dr$ peut être développé en utilisant la formule de Taylor et s'écrire sous la forme

$$N_{Ar+dr} = N_{Ar} + \frac{dN_{Ar}}{dr} dr$$

d'où

$$4\pi r^2 N_{Ar} + 4\pi r^2 dr \Omega = 4\pi \left(r^2 + 2rdr + dr^2 \right) \left(N_{Ar} + \frac{dN_{Ar}}{dr} dr \right)$$

après simplification, il vient

$$r^2 \frac{dN_{Ar}}{dr} + 2rN_{Ar} + r^2\Omega = 0$$

cette relation peut être réécrite sous la forme

$$\frac{d}{dr}(r^2 N_{Ar}) + r^2\Omega = 0 \quad (\text{II.72})$$

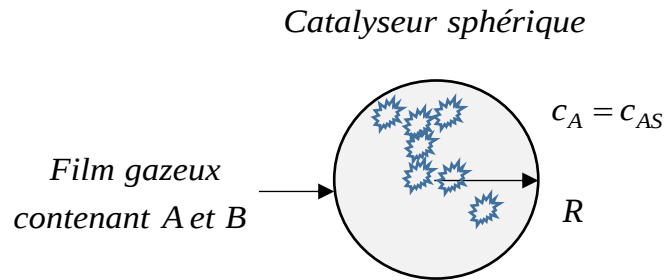


Figure II. 17. Particule du catalyseur poreux dans laquelle se déroule la réaction $A \rightarrow B$.

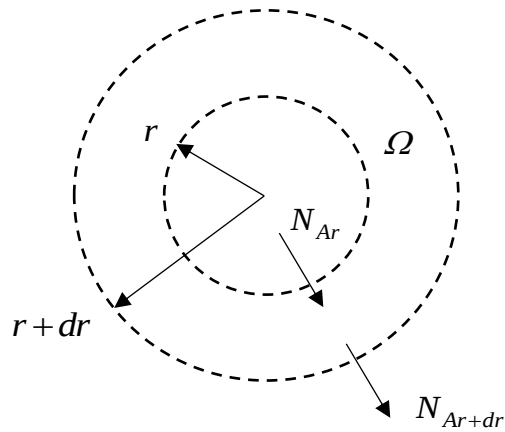


Figure II. 18. Volume de contrôle pour déduire le bilan de masse.

Sans tenir compte des mécanismes microscopiques de la diffusion à l'échelle des pores, il est possible de définir la diffusion de l'espèce A dans ces particules catalytiques poreuses par le biais de la relation

$$N_{Ar} = -D_A \frac{dc_A(r)}{dr}$$

le taux molaire de production Ω par unité de volume est

$$\Omega = k_1'' S c_A$$

où S et k_1'' sont respectivement, la surface disponible par unité de volume du catalyseur et la constante de la réaction du premier ordre. La substitution de ces deux expressions dans l'équation (II. 72), nous conduit à

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(-r^2 D_A \frac{dc_A(r)}{dr} \right) + r^2 k_1'' S c_A &= 0 \\ \frac{D_A}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_A(r)}{dr} \right) - k_1'' S c_A &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.73})$$

avec les conditions aux limites

$$r = 0, c_A(r) = \text{finie} \quad (\text{II.73a})$$

$$r = R, c_A(r) = c_{AS} \quad (\text{II.73b})$$

si nous introduisons la fonction $\Sigma(r)$, tel que

$$\frac{c_A(r)}{c_{AS}} = \frac{\Sigma(r)}{r}$$

la dérivée $\frac{dc_A(r)}{dr}$ s'écrit

$$\frac{dc_A(r)}{dr} = c_{AS} \frac{d}{dr} \left(\frac{\Sigma(r)}{r} \right) = c_{AS} \left(\frac{1}{r} \frac{d\Sigma(r)}{dr} - \frac{\Sigma(r)}{r^2} \right)$$

en la substituant dans l'équation (II. 73), nous obtenons l'équation différentielle ordinaire

$$\frac{d^2 \Sigma(r)}{dr^2} - \frac{k_1'' S}{D_A} \Sigma(r) = 0$$

dont la solution est

$$\Sigma(r) = C_1 \cosh \sqrt{\frac{k_1'' S}{D_A}} r + C_2 \sinh \sqrt{\frac{k_1'' S}{D_A}} r$$

qui, en termes de la concentration $c_A(r)$, s'écrit

$$\frac{c_A(r)}{c_{AS}} = \frac{C_1}{r} \cosh \sqrt{\frac{k_1'' S}{D_A}} r + \frac{C_2}{r} \sinh \sqrt{\frac{k_1'' S}{D_A}} r \quad (\text{II.74})$$

Les constantes d'intégration C_1 et C_2 , déterminées à partir des conditions aux limites (II. 73a) et (II. 73a), sont

$$C_1 = 0, \quad C_2 = \frac{R}{\sinh \sqrt{\frac{k_1'' S}{D_A}} R}$$

en les substituant dans la solution (II. 74) nous obtenons, finalement pour la concentration $c_A(r)$, l'expression

$$\frac{c_A(r)}{c_{AS}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh \sqrt{\frac{k_1'' S}{D_A}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k_1'' S}{D_A}} R} \quad (\text{II.75})$$

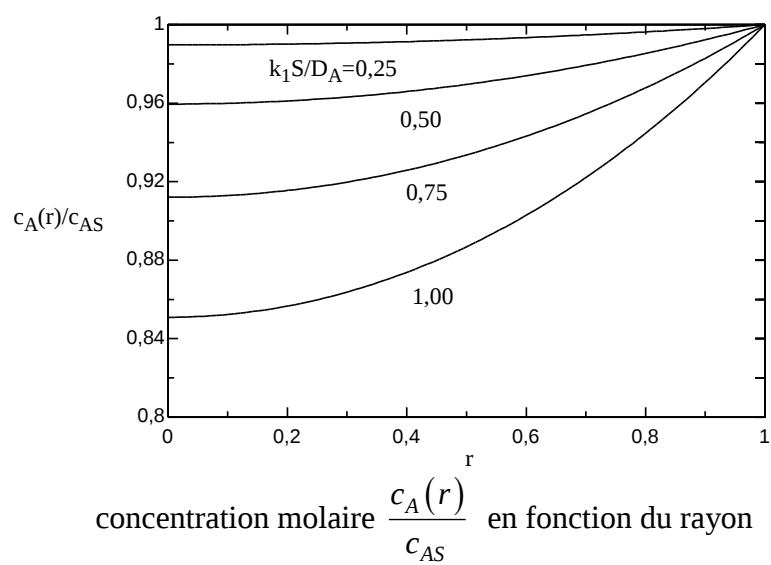


Figure
II. 19.
Profil
de la

le flux molaire N_{Ar} de l'espèce A sur la surface des particules du catalyseur est

$$N_{Ar}(r=R) = -D_A \left[\frac{dc_A(r)}{dr} \right]_{r=R}$$

la dérivée de la concentration $c_A(r)$, à partir de l'équation (II. 75), est

$$\frac{dc_A(r)}{dr} = -\frac{c_{AS}R}{r^2} \frac{\sinh \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} R} + \frac{c_{AS}R}{r} \sqrt{\frac{k_1''S}{D_{AB}}} \frac{\cosh \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} R}$$

qui, pour $r = R$, s'écrit

$$\left[\frac{dc_A(r)}{dr} \right]_{r=R} = c_{AS} \left(-\frac{1}{R} + \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} \coth \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} R \right)$$

sa substitution dans l'expression du flux molaire, nous donne

$$N_{Ar}(r=R) = D_{AB} c_{AS} \left(\frac{1}{R} - \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} \coth \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} R \right) \quad (\text{II.76})$$

le débit molaire de l'espèce A est

$$m_A = 4\pi R^2 N_{Ar}(r=R)$$

soit

$$m_A = 4\pi R D_A c_{AS} \left(1 - R \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} \coth \sqrt{\frac{k_1''S}{D_A}} R \right) \quad (\text{II.77})$$

II. 8. Contre-diffusion non-équimolaire

Quand les flux molaires des deux espèces A et B sont opposés et inégaux, la diffusion est dite une contre-diffusion non-équimolaire. Ce type de processus se passe lors de la présence des réactions chimiques. Dans ce cas, nous avons

$$N_{Bz} = -nN_{Az} \quad (n \neq 1)$$

en substituant cette relation dans l'équation (II. 4), il vient

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}N_{Az}}{(N_{Az} - nN_{Az})(z - z_1)} \ln \frac{(N_{Az} - nN_{Az})x_A(z) - N_{Az}}{(N_{Az} - nN_{Az})x_{A1} - N_{Az}}$$

d'où

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{(1-n)(z - z_1)} \ln \frac{(1-n)x_A(z) - 1}{(1-n)x_{A1} - 1} \quad (\text{II.78})$$

à la distance $z = z_2$, ce flux molaire total est

$$N_{Az} = \frac{cD_{AB}}{(1-n)(z_2 - z_1)} \ln \frac{(1-n)x_{A2} - 1}{(1-n)x_{A1} - 1}$$

puisque le système est en régime permanent, nous avons toujours la constance du flux molaire total, et ainsi

$$\frac{cD_{AB}}{(1-n)(z - z_1)} \ln \frac{(1-n)x_A(z) - 1}{(1-n)x_{A1} - 1} = \frac{cD_{AB}}{(1-n)(z_2 - z_1)} \ln \frac{(1-n)x_{A2} - 1}{(1-n)x_{A1} - 1}$$

$$\frac{(1-n)x_A(z) - 1}{(1-n)x_{A1} - 1} = \left[\frac{(1-n)x_{A2} - 1}{(1-n)x_{A1} - 1} \right]^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}}$$

de cette relation, les profils des fractions molaires $x_A(z)$ de l'espèce A et $x_B(z)$ de l'espèce B s'écrivent

$$x_A(z) = \frac{1}{1-n} + \left(x_{A1} - \frac{1}{1-n} \right) \left[\frac{(1-n)x_{A2} - 1}{(1-n)x_{A1} - 1} \right]^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \quad (\text{II.79})$$

$$x_B(z) = \frac{n}{n-1} - \left(x_{A1} - \frac{1}{1-n} \right) \left[\frac{(1-n)x_{A2} - 1}{(1-n)x_{A1} - 1} \right]^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \quad (\text{II.80})$$

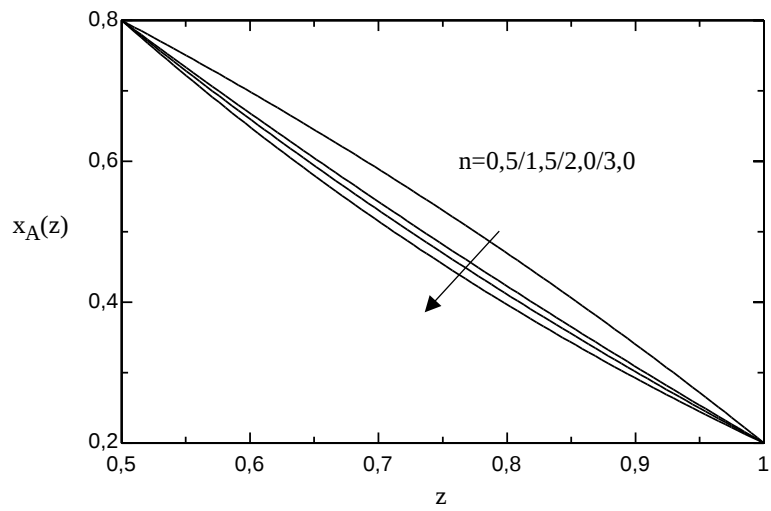


Figure II. 20. Profils de la fraction molaire $x_A(z)$ en fonction de z pour différentes valeurs de n .