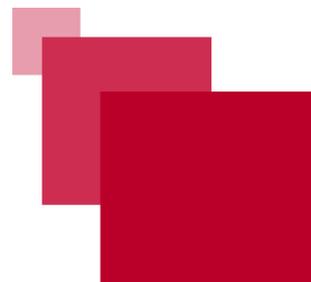
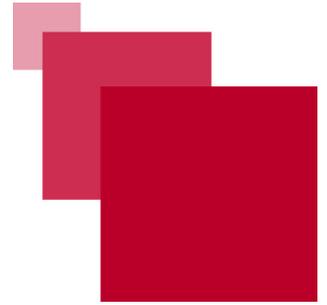


# Table des matières



<b>Objectifs</b>	3
<b>Introduction générale</b>	4
<b>I - PARTIE 1 : Transfert de matière au sein d'une unique phase fluide</b>	5
1. Transfert de matière par diffusion .....	5
1.1. <i>Présentation de la première loi de FICK</i> .....	6
1.2. <i>Estimation du coefficient de diffusion binaire (diffusivité moléculaire)</i> .....	8
1.3. <i>Seconde loi de FICK</i> .....	14
2. Vers le coefficient de transfert de matière .....	17
2.1. <i>Transfert de matière par diffusion et convection</i> .....	17
2.2. <i>Bilan de matière en régime instationnaire</i> .....	20
3. Coefficient de transfert de matière .....	20
3.1. <i>Analyse dimensionnelle du coefficient de transfert de matière</i> .....	21
3.2. <i>Corrélations pour l'évaluation du coefficient de transfert de matière</i> .....	22
3.3. <i>Exercice : Détermination d'un coefficient de transfert de matière</i> .....	23
4. Exercice : Calcul d'un coefficient de transfert de matière .....	24
<b>II - PARTIE 2 : Transfert de matière entre deux phases fluides</b>	25
1. Théorie du double film de WHITMAN .....	25
2. Notions de Hauteur d'Unité de Transfert et de Nombre d'Unité de Transfert .....	27
<b>Conclusion</b>	28
<b>À retenir</b>	30
<b>Nomenclature</b>	31
<b>Bibliographie</b>	33
<b>Webographie</b>	34
<b>Crédits des ressources</b>	35

# Objectifs



Ce module va vous faire découvrir les phénomènes de transfert de matière tels qu'ils sont impliqués dans les industries de transformation de la matière, en génie des procédés donc.

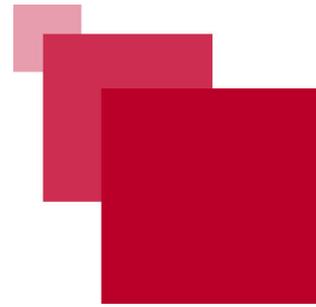
Il s'agit dans la première partie de ce module de découvrir les phénomènes de transferts de matière (par diffusion et convection) au sein d'une phase unique :

- la loi de FICK,
- des exemples de méthodes d'estimation de la diffusivité moléculaire,
- la méthode et les hypothèses qui ont conduit à définir la notion de coefficient de transfert de matière,
- l'usage des corrélations permettant d'estimer ce coefficient.

La seconde partie du module est consacrée aux transferts de matière entre phases. On y présentera notamment :

- la théorie du double film,
- les notions de hauteur d'unités de transfert et de nombre d'unités de transfert (HUT x NUT).

# Introduction générale



Dès qu'un gradient de potentiel chimique d'une espèce [ce qui implique en général un gradient de concentration] est présent au sein d'un système, un déplacement de cette espèce se produit afin de faire évoluer la répartition de potentiel chimique [ou de concentration] vers l'état en accord avec les principes de la thermodynamique. Ce processus est appelé transfert de matière (ou transfert de masse).

Il en va de même dès qu'un gradient de température est présent au sein d'un système : une transmission de la chaleur se produit jusqu'à l'état d'équilibre défini par la thermodynamique. Ce processus est appelé transfert thermique (ou transfert de chaleur).

Enfin dès qu'un gradient de vitesse est présent au sein d'un système, la quantité de mouvement est transportée. Ce processus est appelé transfert de quantité de mouvement.

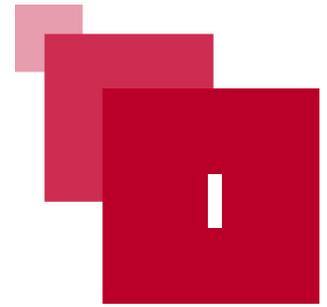
Ces trois types de transfert sont appelés phénomènes de transfert et parfois cinétique physique.

Ainsi la thermodynamique prédit quel sera l'état stable d'un système, tandis que les cinétiques chimiques et physiques indiquent comment –et notamment à quelle vitesse– cet état stable sera atteint.



introduction : <https://youtu.be/JYqF7A0QbsY>

# PARTIE 1 : Transfert de matière au sein d'une unique phase fluide



Puisqu'il s'agit ici d'étudier des transferts de matière, nous allons devoir comptabiliser cette matière, ce qui se fait à l'aide de flux.

La densité de flux de matière<sup>⊗</sup> représente la quantité de matière (exprimée en masse ou en nombre de moles) qui passe à travers une unité de surface par unité de temps ; elle s'exprime donc en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (notons que l'on définit parfois la densité de flux massique en  $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

Notons que la surface mentionnée dans cette définition n'est pas forcément matérialisée.

Enfin il existe un vecteur densité de flux de matière, dont la direction et le sens indiquent l'orientation du transfert et dont la norme est la densité de flux massique ou molaire mentionnée ci-dessus. Ce vecteur sera noté  $\vec{N}$ .



densité de flux de matière : <https://youtu.be/NMvkld8k2UI>

## 1. Transfert de matière par diffusion

Le phénomène de diffusion moléculaire correspond aux petits mouvements aléatoires quasiment indépendants des atomes ou molécules individuel(le)s, qui tend à rendre uniforme la concentration de l'espèce diffusante (en l'absence de conditions limites particulières imposées aux frontières du système ou de réaction consommant ou produisant cette espèce). Ces mouvements sont inévitables puisqu'ils sont le résultat de l'agitation thermique moléculaire.

L'analyse du comportement de mélanges dont la composition n'est pas uniforme (homogène dans l'espace) est beaucoup plus difficile que celle du comportement de fluides purs (ou de mélanges homogènes). C'est pour cette raison que nous nous limiterons dans ce qui va suivre à des systèmes binaires (c'est-à-dire constitués de seulement deux espèces différentes, que l'on nommera A et B).

Cette complexité tient au fait que la température et la pression ne suffisent plus à définir l'état thermodynamiquement stable du système, il faut également connaître sa composition.

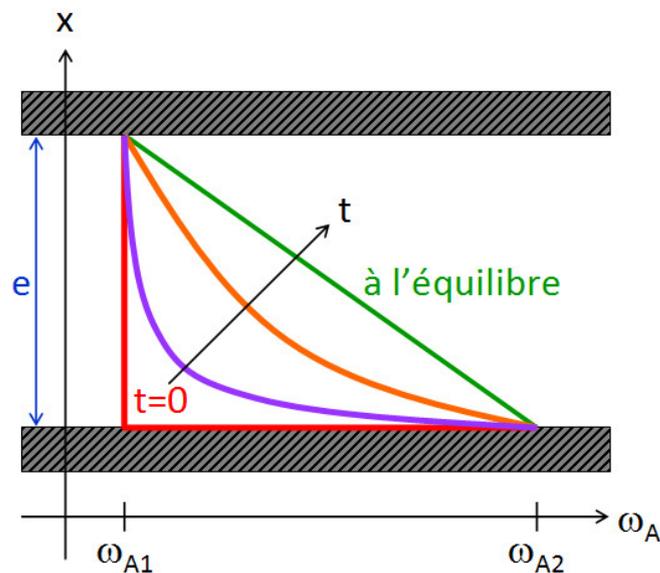


## 1.1. Présentation de la première loi de FICK

### § Expérience : Expérience fondamentale simplifiée

Afin de souligner l'analogie avec les phénomènes de diffusion de la quantité de mouvement et de conduction de la chaleur, nous nous intéressons dans un premier temps à un cas simplifié avec seulement deux constituants (A et B) avec une concentration de A faible partout.

L'expérience consiste à considérer une couche de mélange de A et de B immobile et initialement de composition uniforme (fraction ou titre massique en A  $\omega_{A1}$ , enserrée entre deux surfaces planes distantes de l'épaisseur  $e$ . À l'instant initial, la surface inférieure est brusquement portée à une fraction massique en A plus grande  $\omega_{A2}$  (profil rouge sur l'illustration). Ce problème est donc unidirectionnel, dans la direction de l'axe des abscisses  $x$  (représenté verticalement dans le schéma ci-dessous).



profils de concentration à différents instants lors de l'expérience fondamentale simplifiée de diffusion de matière

L'expérience montre que :

- après une phase transitoire, le profil de fraction massique de A entre les deux surfaces devient linéaire et n'évolue plus (profil vert sur l'illustration) : c'est l'état thermodynamiquement stable ;
- cet état ne perdure que si les fractions massiques  $\omega_{A1}$  et  $\omega_{A2}$  continuent d'être imposées : on peut pour cela introduire A à travers la surface inférieure et l'extraire à travers la surface supérieure ;
- pendant la phase transitoire, le profil de fraction massique de A prend diverses formes successives (par exemple profils violet puis orange sur l'illustration) ;
- quantitativement on vérifie que la densité de flux massique de l'espèce A vaut :

$$N_A = \rho \cdot D_{AB} \cdot \frac{\omega_{A1} - \omega_{A2}}{e} \text{ où } N_A \text{ est la densité de flux massique de A (la masse volumique } \rho \text{ apparaît ici compte tenu de l'unité de la diffusivité moléculaire } D).$$

Cette équation est une version simplifiée de la loi de FICK ; le coefficient de proportionnalité  $D_{AB}$  qui y apparaît est le coefficient de diffusion binaire du soluté A dans le solvant B.

Comme la densité de flux massique est indépendante de la position entre les deux surfaces, on peut transformer la version précédente globale de la loi de FICK en sa version locale en unidirectionnel :

$$J_A = -D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dz} \text{ où } J_A \text{ est la densité de flux molaire transféré par diffusion} \textcircled{\ast}$$

Le signe moins rappelle que la matière diffuse des zones de haute intensité (ici de haute concentration) vers les zones de basse intensité, c'est-à-dire dans le sens opposé au gradient.

### Notion fondamentale : Première loi de FICK

Dans le cas général et dans un *milieu au repos*, le transfert de matière par diffusion moléculaire d'une espèce A dans un fluide B est décrit par la première loi de FICK :

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

où  $\vec{J}_A$  représente le vecteur densité de flux molaire de diffusion de l'espèce A (au sein du fluide B), orienté dans la direction de la diffusion, et dont la norme s'exprime en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  ;

$D_{AB}$  est le coefficient de diffusion moléculaire (ou diffusivité moléculaire $\textcircled{\ast}$ ) de l'espèce A au sein du fluide B, qui s'exprime en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  ;

$C_A$  est la concentration $\textcircled{\ast}$  de l'espèce A, exprimée en  $\text{mol m}^{-3}$ .

### Pour aller plus loin : Convection massique

Dans le cas des transferts de quantité de mouvement et des transferts thermiques, on distingue les milieux immobiles des milieux en écoulement pour distinguer la diffusion de la convection.

Dans le cas de la diffusion de matière, comme cela a par exemple été illustré par l'expérience fondamentale présentées plus haut, un mouvement non intentionnel peut être provoqué lorsque l'on impose des conditions aux limites susceptibles de provoquer la diffusion. On parlera dans ce cas de *convection massique* : le fluide n'est pas intentionnellement mis en mouvement, mais subit inévitablement la convection massique.

Notons également que dans le cas où le transfert de matière induit un mouvement, la condition limite au niveau des parois solides devrait être modifiée en distinguant :

- une composante parallèle à la paroi pour laquelle on conserve la condition d'adhérence (vitesse nulle si la paroi est immobile) ;
- une composante perpendiculaire à la paroi qui est non nulle dès que la paroi est une source ou un puits de matière.

Cependant les vitesses de convection massique restent –presque toujours– très faibles, notamment par rapport aux mouvements intentionnels de convection, même très lents.

On peut mettre en parallèle cette convection massique et la *convection naturelle* décrite en transferts thermiques.

### Remarque : Diffusions de quantité de mouvement et d'une espèce dans un mélange binaire

On peut remarquer l'analogie entre les lois de FICK et de NEWTON :

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

$$\tau_{y,x} = -\nu \cdot \frac{d(\rho \cdot v_x)}{dy}$$

Dans la loi de NEWTON,  $v_x$  est la vitesse dans la direction  $x$  et  $\nu$  est la viscosité cinématique, qui n'est autre que le coefficient de diffusion de la quantité de mouvement. Cette formulation n'est valable que lorsque la masse volumique  $\rho$  reste constante.

Le rapport entre les constantes de proportionnalité (à savoir la diffusivité de la quantité de mouvement et la diffusivité moléculaire) compare les vitesses de diffusion de la quantité de mouvement et de la matière, sous l'action de gradients identiques.

Le nombre adimensionnel correspondant est le nombre de SCHMIDT, utile pour tous les travaux relatifs au transfert de matière. Il s'écrit :

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$

substance	dans l'air à 25°C		dans l'eau à 25°C	
	diffusivité [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	nombre de Schmidt [-]	diffusivité [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	nombre de Schmidt [-]
hydrogène	41 10 <sup>-6</sup>	0,37	4,8 10 <sup>-9</sup>	185
dioxyde de carbone	16,4 10 <sup>-6</sup>	0,93	2 10 <sup>-9</sup>	468
éthanol	12 10 <sup>-6</sup>	1,3	1 10 <sup>-9</sup>	1000
acide benzoïque	7,6 10 <sup>-6</sup>	2	0,9 10 <sup>-9</sup>	990

valeurs du nombre de SCHMIDT pour quelques substances diffusant dans l'air ou dans l'eau

On observe que le nombre de SCHMIDT reste toujours de l'ordre de 1 dans les gaz, mais qu'il prend des valeurs beaucoup plus élevée dans un liquide. Ceci montre que la diffusion d'une espèce est beaucoup plus difficile (plus lente) que celle de la quantité de mouvement en phase liquide.

## 1.2. Estimation du coefficient de diffusion binaire (diffusivité moléculaire)

### Objectifs

La valeur du coefficient de diffusion binaire est parfois disponible dans la littérature (consulter notamment les *Handbooks*) ; dans le cas contraire elle peut être obtenue expérimentalement ou bien estimée par diverses méthodes.

L'objet de cette partie est de fournir quelques ordres de grandeur de la diffusivité moléculaire dans les conditions habituellement rencontrées en génie des procédés, ainsi que de présenter brièvement quelques corrélations pour déterminer les valeurs non disponibles dans la littérature.

On trouve assez peu de données relatives aux valeurs du coefficient de diffusion binaire dans la littérature. Certainement parce que la situation est beaucoup plus délicate que pour la viscosité ou la conductivité thermique. En effet ces deux dernières propriétés sont caractéristiques d'une espèce, alors qu'il faudrait des informations sur la diffusivité de chacun des binaires que l'on peut former à partir des différentes espèces.

Dans les conditions habituelles de température et de pression, le coefficient de diffusion binaire est de l'ordre de :

- $10^{-5}$  (jusqu'à  $10^{-4}$ )  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  dans les gaz ;
- $10^{-9}$  (jusqu'à  $10^{-8}$ )  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  dans les liquides ;
- $10^{-12}$   $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  voire beaucoup moins dans les solides.

Il faut souligner que l'unité du coefficient de diffusion binaire est indépendante du système d'unité retenu pour exprimer les concentrations et les flux (en massique ou en molaire).

À température ambiante, la diffusion dans les solides est pratiquement inexistante, ce qui fait que dans les cas classiques en génie des procédés elle pourra être négligée. À haute température, elle devient possible mais reste très lente.

Pour les fluides, le coefficient de diffusion dépend de la température et de la pression (comme la viscosité –diffusivité de la quantité de mouvement– et la conductivité thermique –diffusivité de la chaleur–) ; il peut en outre varier avec la composition.

### 1.2.1. Coefficient de diffusion binaire en phase gazeuse

Le tableau suivant donne des valeurs de coefficients de diffusion mesurés pour quelques mélanges binaires gazeux.

Gas pair, A-B	Temperature, K	$D_{AB}$ , $\text{cm}^2/\text{s}$
Air—carbon dioxide	317.2	0.177
Air—ethanol	313	0.145
Air—helium	317.2	0.765
Air— <i>n</i> -hexane	328	0.093
Air—water	313	0.288
Argon—ammonia	333	0.253
Argon—hydrogen	242.2	0.562
Argon—hydrogen	806	4.86
Argon—methane	298	0.202
Carbon dioxide—nitrogen	298	0.167
Carbon dioxide—oxygen	293.2	0.153
Carbon dioxide—water	307.2	0.198
Carbon monoxide—nitrogen	373	0.318
Helium—benzene	423	0.610
Helium—methane	298	0.675
Helium—methanol	423	1.032
Helium—water	307.1	0.902
Hydrogen—ammonia	298	0.783
Hydrogen—ammonia	533	2.149
Hydrogen—cyclohexane	288.6	0.319
Hydrogen—methane	288	0.694
Hydrogen—nitrogen	298	0.784
Nitrogen—benzene	311.3	0.102
Nitrogen—cyclohexane	288.6	0.0731
Nitrogen—sulfur dioxide	263	0.104
Nitrogen—water	352.1	0.256
Oxygen—benzene	311.3	0.101
Oxygen—carbon tetrachloride	296	0.0749
Oxygen—cyclohexane	288.6	0.0746
Oxygen—water	352.3	0.352

*valeurs du coefficient de diffusion pour quelques binaires gazeux*

diffusivité en phase gazeuse : <https://youtu.be/xEFrOukPQGw>

## Remarque : Paramètres influent le coefficient de diffusion binaire en phase gazeuse

Dans les mélanges binaires gazeux, jusqu'à des pressions modérées (de l'ordre de quelques atmosphères), la diffusivité est inversement proportionnelle à la pression et augmente rapidement avec la température (comme  $T^{3/2}$  ou plus rapidement), mais reste à peu près indépendante de la composition.

## Méthode : Estimation du coefficient de diffusion binaire en phase gazeuse

Lorsque la valeur du coefficient de diffusion recherché n'est pas disponible dans la littérature, on peut utiliser diverses relations pour l'estimer.

La plupart de ces relations sont fondées sur la théorie cinétique des gaz et permettent d'estimer de manière assez correcte le coefficient de diffusion.

On citera par exemple la relation de CHAPMAN-ENSKOG :

$$D_{AB} = \frac{0,001858 \cdot T^{3/2} \cdot \left( \frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D}$$

où  $T$  est la température en K,  $M_j$  la masse molaire de l'espèce  $j$  en  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $P$  la pression totale en atm,  $\sigma$  la constante de LENNARD-JONES en angstrom, et  $\Omega_D$  l'intégrale de collision. La valeur du coefficient de diffusion  $D_{AB}$  est obtenue en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

La constante de LENNARD-JONES de mélange vaut  $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ . Si la constante de LENNARD-JONES d'une espèce n'est pas disponible dans le premier tableau suivant, elle peut être estimée à partir de  $\sigma = 1,18 \cdot V_b^{1/3}$ , où  $V_b$  est le volume molaire au point d'ébullition normal en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  (pouvant lui-même être évalué par la méthode de contributions décrite dans le troisième tableau suivant).

L'intégrale de collision  $\Omega_D$  s'obtient à partir du deuxième tableau suivant, une fois que l'on a estimé la valeur de  $\frac{\mathbf{k} \cdot T}{\varepsilon_{AB}}$  pour le mélange A-B.

L'énergie caractéristique de LENNARD-JONES pour le mélange est telle que  $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}$ . Si l'énergie caractéristique de LENNARD-JONES d'une espèce n'est pas disponible dans le premier tableau suivant, elle peut être estimée à partir de  $\frac{\mathbf{k} \cdot T}{\varepsilon} = 1,30 \cdot \frac{T}{T_c}$ , où  $T_c$  est la température critique de l'espèce considérée en K. La constante de BOLTZMANN  $\mathbf{k}$  vaut  $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

Composé	$\epsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$	Composé	$\epsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$
Acétone	560,2	4,600	Éthane	215,7	4,443
Acétylène	231,8	4,033	Éthanol	362,6	4,530
Acide chlorhydrique	344,7	3,339	Éthylène	224,7	4,163
Acide cyanhydrique	569,1	3,630	Fluor	112,6	3,357
Acide iodhydrique	288,7	4,211	Hélium	10,22	2,551
Air	78,6	3,711	n-Hexane	339,3	5,949
Ammoniaque	558,3	2,900	Hydrogène	59,7	2,827
Argon	93,3	3,542	Iode	474,2	5,160
Azote	71,4	3,798	Méthane	188,4	3,758
Benzène	412,3	5,349	Méthanol	481,8	3,626
Brome	507,9	4,296	Mercure	750,0	2,969
n-Butane	330,1	5,278	Monoxyde de carbone	91,7	3,690
Chlorure de méthyle	350	4,182	Oxyde nitrique	116,7	3,492
Chlorure de méthylène	356,3	4,898	Oxyde nitreux	232,4	3,828
Dioxyde de carbone	195,2	3,941	Oxygène	106,7	3,467
Dioxyde de soufre	335,4	4,112	n-Pentane	341,1	5,784
Disulfure de carbone	336	4,130	Propane	237,1	5,118
Eau	809,1	2,641	Propanol	576,7	5,549
Chlore	316	4,217	Propène	298,9	4,678
Chloroforme	340,2	5,389	Sulfure d'hydrogène	301,1	3,623
Cyclohexane	297,1	6,182	Tétrachlorure de carbone	322,7	5,947
Cyclopropane	248,9	4,807			

TABLEAU 1 : constantes de LENNARD-JONES

$\frac{kT}{\epsilon_{AB}}$	$\Omega_D$	$\frac{kT}{\epsilon_{AB}}$	$\Omega_D$	$\frac{kT}{\epsilon_{AB}}$	$\Omega_D$
0,30	2,662	1,65	1,153	4,0	0,8836
0,35	2,476	1,70	1,140	4,1	0,8788
0,40	2,318	1,75	1,128	4,2	0,8740
0,45	2,184	1,80	1,116	4,3	0,8694
0,50	2,066	1,85	1,105	4,4	0,8652
0,55	1,966	1,90	1,094	4,5	0,8610
0,60	1,877	1,95	1,084	4,6	0,8568
0,65	1,798	2,00	1,075	4,7	0,8530
0,70	1,729	2,1	1,057	4,8	0,8492
0,75	1,667	2,2	1,041	4,9	0,8456
0,80	1,612	2,3	1,026	5,0	0,8422
0,85	1,562	2,4	1,012	6	0,8124
0,90	1,517	2,5	0,9996	7	0,7896
0,95	1,476	2,6	0,9878	8	0,7712
1,00	1,439	2,7	0,9770	9	0,7556
1,05	1,406	2,8	0,9672	10	0,7424
1,10	1,375	2,9	0,9576	20	0,6640
1,15	1,346	3,0	0,9490	30	0,6232
1,20	1,320	3,1	0,9406	40	0,5960
1,25	1,296	3,2	0,9328	50	0,5756
1,30	1,273	3,3	0,9256	60	0,5596
1,35	1,253	3,4	0,9186	70	0,5464
1,40	1,233	3,5	0,9120	80	0,5352
1,45	1,215	3,6	0,9058	90	0,5256
1,50	1,198	3,7	0,8998	100	0,5130
1,55	1,182	3,8	0,8942	200	0,4644
1,60	1,167	3,9	0,8888	400	0,4170

TABLEAU 2 : valeurs des intégrales de collision (obtenues à partir des potentiels de LENNARD-JONES)

Avec les éléments du tableau suivant, on obtient le volume molaire au point d'ébullition normal  $V_b$  en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  : soit directement pour quelques espèces dans la colonne de gauche ; soit par contributions des différents atomes qui constituent la molécule avec les incréments de la colonne de droite. Ce volume molaire au point d'ébullition normal permet ensuite de remonter à la valeur de constante de Lennard-Jones<sup>®</sup> de l'espèce selon la formule proposée précédemment.

Air	29,9	Carbone	14,8
Ammoniac	25,8	Hydrogène	3,7
Azote	31,2	Oxygène en général	7,4
Brome	53,2	dans méthyl s esters et éthers	9,1
Chlore	48,4	dans éthyl esters et éthers	9,9
Dioxyde d'azote	36,4	dans les autres esters et éthers	11,0
Dioxyde de soufre	44,8	dans les acides	12,0
Eau	18,9	lié à S, N ou P	8,3
Hydrogène	14,3	Azote doublement lié	15,6
Hydrogène sulfuré	32,9	dans amine primaire	10,5
Oxygène	25,6	dans amine secondaire	12,0
Monoxyde d'azote	23,6	Brome	27,0
Monoxyde de carbone	30,7	Chlore	24,6
		Fluor	8,7
		Iode	37,0
		Soufre	25,6
		Cycle à trois	- 6,0
		à quatre	- 8,5
		à cinq	- 11,5
		à six	- 15,0
		naphtalène	- 30,0
		anthracène	- 47,5

TABLEAU 3 : valeurs (colonne de gauche) et incréments (colonne de droite) pour le calcul du volume molaire au point d'ébullition normal

### 1.2.2. Exercice : Détermination d'un coefficient de diffusion binaire en phase gazeuse

Le thiophène est une molécule hétérocyclique comportant quatre groupements CH et un atome de soufre. Sa masse molaire est de  $84 \text{ g mol}^{-1}$  et sa température critique vaut 590 K.

#### Question

Déterminer le coefficient de diffusion du thiophène dans l'hydrogène à 700 K et sous 28 atm (ces conditions correspondent au procédé de désulfurisation).

### 1.2.3. Coefficient de diffusion binaire en phase liquide



diffusivité en phase liquide : <https://youtu.be/bZ1Jj3gibGo>

Le tableau suivant donne des valeurs de coefficients de diffusion mesurés pour quelques mélanges binaires liquides à faible concentration de soluté.

Solvent, B	Solute, A	Temperature, K	Diffusivity, $D_{AB},$ $\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$
Water	Acetic acid	293	1.19
	Aniline	293	0.92
	Carbon dioxide	298	2.00
	Ethanol	288	1.00
	Methanol	288	1.26
Ethanol	Allyl alcohol	293	0.98
	Benzene	298	1.81
	Oxygen	303	2.64
	Pyridine	293	1.10
	Water	298	1.24
Benzene	Acetic acid	298	2.09
	Cyclohexane	298	2.09
	Ethanol	288	2.25
	<i>n</i> -Heptane	298	2.10
	Toluene	298	1.85
<i>n</i> -Hexane	Carbon tetrachloride	298	3.70
	Methyl ethyl ketone	303	3.74
	Propane	298	4.87
	Toluene	298	4.21
Acetone	Acetic acid	288	2.92
	Formic acid	298	3.77
	Nitrobenzene	293	2.94
	Water	298	4.56

valeurs du coefficient de diffusion pour quelques solutés A en faible concentration dans un solvant liquide B

### Q Remarque : Paramètres influent le coefficient de diffusion binaire en phase liquide

La diffusion à l'état liquide présente des caractéristiques bien plus complexes qu'en phase gazeuse : on observe que le coefficient de diffusion binaire augmente généralement avec la température, mais surtout dépend fortement de la composition, et ce de manière non monotone. L'influence de la pression reste faible.

### ✖ Méthode : Estimation du coefficient de diffusion binaire en phase liquide

Là encore, si la valeur expérimentale n'est pas disponible, on peut utiliser une méthode d'estimation telle que celle de WILKE-CHANG décrite dans la suite.

Il faut néanmoins souligner que les méthodes d'estimation en phase liquide fournissent des résultats beaucoup moins satisfaisants que celles en phase gazeuse. Il est par conséquent recommandé d'avoir plutôt recours aux techniques de détermination expérimentales présentées *par ailleurs* (cf. p. 14).

La relation de WILKE-CHANG est la suivante :

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{T \cdot (\xi \cdot M_B)^{1/2}}{\mu \cdot V_{b,A}^{0,6}}$$

où le coefficient empirique  $\xi$  est lié au solvant B (il vaut par exemple 2,06 pour l'eau, 1,9 pour le méthanol, 1,5 pour l'éthanol, 1,0 pour le benzène, l'éther et l'heptane, etc.) ;

la température  $T$  doit être en K, la masse molaire du solvant B en  $\text{g mol}^{-1}$ , la viscosité dynamique  $\mu$  de la solution en poise ;

$V_{b,A}$  est le volume molaire au point d'ébullition normal de l'espèce A en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  (cf. TABLEAU 3 (cf. p.12) fourni précédemment pour l'estimation du coefficient de diffusion binaire en phase gazeuse).

La valeur du coefficient de diffusion  $D$  est obtenue en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

#### 1.2.4. Exercice : Détermination d'un coefficient de diffusion binaire en phase liquide

À 20°C sous 1 atm, la viscosité de l'eau est de  $10^{-2}$  poise.

##### Question

Déterminer le coefficient de diffusion de l'acétone dans l'eau dans ces conditions.

#### 1.2.5. Techniques expérimentales de détermination de la diffusivité

Le lecteur intéressé pourra consulter la dernière partie du chapitre 36 (cf. [methodesExpeDeterminationDiffusivite\\_COUDERCetAl.pdf](#)) de l'ouvrage de COUDERC, GOURDON et LINÉ\*.

#### 1.2.6. Exercice : Diffusion équimolaire en régime instationnaire entre deux compartiments

Deux récipients de volume connu ( $V_1 = V_2 = 10^{-3} \text{ m}^3$ ) sont à pression atmosphérique. Un récipient contient un gaz A et l'autre un gaz B. À l'instant initial, le capillaire (de longueur  $l = 0,1 \text{ m}$  et de diamètre  $d = 2 \text{ mm}$ ) qui les unit est ouvert et la concentration est mesurée dans le récipient qui contenait le produit B initialement : à  $t = 0$ ,  $P_{A2} = 0 \text{ atm}$  ; à  $t = 1,2 \cdot 10^5 \text{ s}$ ,  $P_{A2} = 0,189 \text{ atm}$ .

##### Question

Déterminer le profil de concentration, en fonction du temps et de l'abscisse z, dans le capillaire. Calculer la diffusivité moléculaire  $D_{AB}$ .

\* \*  
\*

Nous avons pu voir au travers de ces quelques exemples, un des aspects de la complexité de l'étude quantitative des transferts de matière. Bien sûr il existe des bases de données et des logiciels qui rendent moins fastidieux les évaluations des coefficients de diffusion, mais la complexité liée à la dépendance de la diffusivité à la composition du mélange étudié demeure.

### 1.3. Seconde loi de FICK

La seconde loi de FICK reflète le bilan de matière en régime instationnaire en diffusion unidirectionnelle pure :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \sigma$$

où  $\sigma$  représente un éventuel terme source (rien à voir avec la constante de LENNARD-JONES) et  $z$  la position dans l'espace unidimensionnel

Cette équation peut être résolue numériquement à l'aide de méthodes adaptées (comme certains d'entre vous le verrons dans le cadre de l'unité d'enseignement CGP213). Dans certains cas particuliers, il existe une solution analytique. L'explicitation du terme source  $\sigma$  lorsqu'il est lié à une ou plusieurs réactions chimiques, sera l'objet de la partie "génie de la réaction chimique" de CGP215.

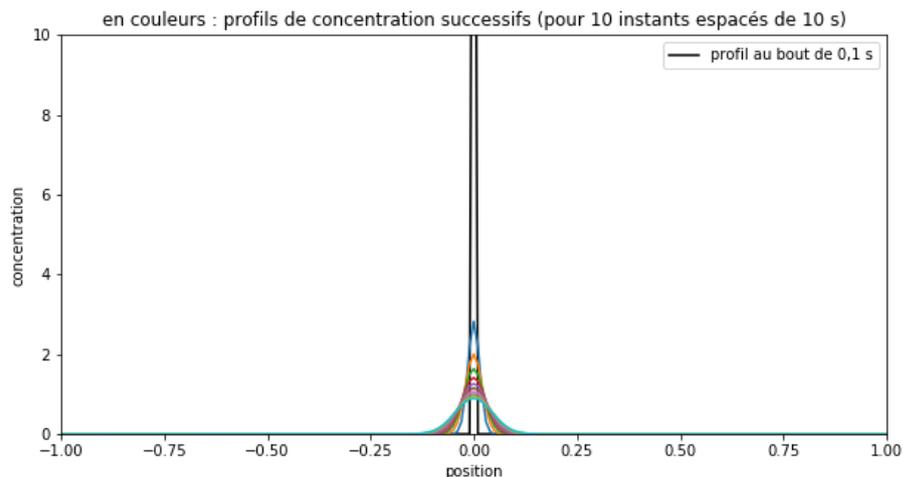
### 1.3.1. Exemples de solutions en l'absence de terme source

La solution dépend de la condition initiale et de la condition limite.

#### ? Exemple : Diffusion d'un dirac

Pour le cas d'une quantité connue  $Q$  de soluté initialement emprisonné entre deux zones semi-infinies, la solution analytique donnant les profils de concentration en fonction du temps  $t$  est de

la forme 
$$C(z, t) = \frac{Q}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(\frac{-z^2}{4 \cdot D \cdot t}\right).$$



*diffusion d'un soluté initialement emprisonné entre deux zones semi-infinies*



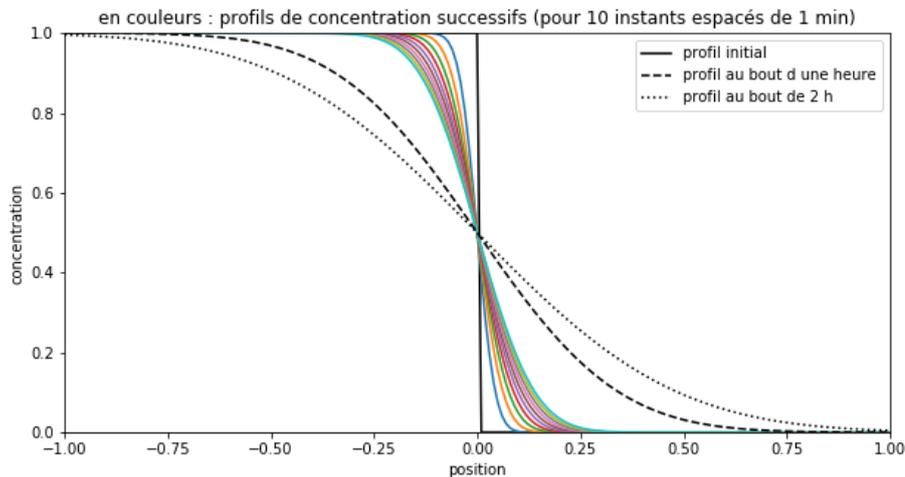
simulation de la diffusion d'un dirac au "centre" d'un milieu infini : <https://youtu.be/FFSJ9O2yzys>

## ? Exemple : Diffusion d'un créneau

Pour le cas d'un milieu semi-infini contenant une concentration  $C_0$  de soluté, mis en contact à l'instant  $t = 0$  avec un milieu semi-infini ne contenant pas de soluté, la solution analytique est de la

forme  $C(z, t) = \frac{C_0}{2} \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right) \right]$ . La fonction erf est telle que

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-u^2) \cdot du.$$



*diffusion d'un soluté initialement présent dans un milieu semi-infini*



simulation de la diffusion d'un créneau entre deux milieux semi-infinis : <https://youtu.be/j8bL1VYPY>

j8bL1VYPY

### 1.3.2. Perfectionnements de la loi de FICK

Dans le cas de mélanges binaires liquides, l'utilisation de relations de proportionnalité entre les densités de flux d'espèces et les gradients de concentration ne décrit pas toujours de manière satisfaisante la réalité. Le coefficient de diffusion ne doit alors plus être considéré comme une propriété physique intrinsèque, mais comme une variable du problème, fonction de la composition. Par analogie, il en va de même de la viscosité dans le cas de fluides non-newtoniens.

On doit alors faire appel à la loi de FICK généralisée voire à la loi de STEPHAN-MAXWELL, dont la présentation sort totalement du cadre de ce support d'enseignement. Le lecteur intéressé pourra se reporter en guise d'introduction au chapitre 17 de l'ouvrage de COUDERC, GOURDON et LINÉ\*.

\* \*  
\*

Ainsi l'expression du vecteur densité de flux de matière par diffusion est donné par la première loi de FICK :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} C_A$$

Le bilan de matière en transfert de matière par diffusion seule est également appelé seconde loi de FICK :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \sigma$$

## 2. Vers le coefficient de transfert de matière

Cette partie a pour but d'amener vers la définition du coefficient de transfert de matière. Elle doit être lue avec attention, mais il n'est pas attendu -dans le cadre de UTC107- que vous sachiez par la suite refaire seul les différentes démonstrations qui vont suivre.

### 2.1. Transfert de matière par diffusion et convection



diffusion + convection : [https://youtu.be/dVn2EVK\\_iwE](https://youtu.be/dVn2EVK_iwE)

Le transfert de matière par diffusion moléculaire pure est une opération rarement rencontrée industriellement puisque les substances considérées sont toujours en mouvement. Cette convection peut être induite par un gradient de masse volumique, ou liée au mouvement d'ensemble imposé au fluide. L'expression générale de la densité de flux de matière est alors la suivante :

$$\vec{N}_A = C_A \cdot \vec{u}_{moy} + \vec{J}_A$$

où  $\vec{N}_A$  représente le vecteur densité de flux molaire de l'espèce A, vecteur orienté dans la direction du transfert et dont la norme s'exprime en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

$\vec{u}_{moy} = \frac{\vec{N}_{total}}{C_{total}}$  est le vecteur vitesse moyenne du mouvement d'ensemble imposé au fluide

$$\text{On a donc : } \vec{N}_A - \frac{C_A}{C_{totale}} \cdot \vec{N}_{total} = -D_A \cdot \text{grad } C_A$$

En première approche, en phase gazeuse,  $C_{totale} = \frac{P}{R \cdot T}$ , où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $P$  la pression totale et  $T$  la température ; en phase liquide,  $C_{totale} = \frac{\rho}{M}$ , où  $\rho$  et  $M$  sont respectivement la masse volumique et la masse molaire du liquide.

Dans le cas d'un mélange binaire A-B, en transfert unidirectionnel, on a donc :

$$N_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} \cdot (N_A + N_B) - D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dz}$$

#### 2.1.1. Transfert de matière par diffusion et convection en régime stationnaire

En régime stationnaire, si on s'intéresse à une tranche du système, perpendiculaire à la direction de transfert, et en l'absence de réaction chimique, le flux de matière de n'importe quelle espèce entrant dans cette tranche est égal au flux matière de la même espèce sortant de la tranche. Dans le cas d'une géométrie plane, la densité de flux molaire N est également constante (puisque la surface est elle-même conservée).

En outre la concentration totale est constante, donc dans l'expression

$$N_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} \cdot (N_A + N_B) - D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dz}, N_A, (N_A + N_B) \text{ et } D_{AB} \text{ sont constants.}$$

Ainsi  $\frac{dC_A}{dz} - \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot C_A = -\frac{N_A}{D_{AB}}$ . Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre

avec second membre constant. Sans second membre, l'équation devient  $\frac{dC_A}{C_A} = \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot dz$ , ce qui peut être intégré selon  $\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z - z_0)$ ,

soit  $C_A = C_{A0} \cdot \exp \left[ \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z - z_0) \right]$ . La solution complète de l'équation précédente

est de la forme  $C_A = C_{A0} \cdot \exp \left[ \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z - z_0) \right] + c$ , où  $c$  est une constante.

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot C_{A0} \cdot \exp \left[ \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z - z_0) \right], \text{ donc } -\frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot c = -\frac{N_A}{D_{AB}}$$

$$\text{, soit } c = \frac{N_A}{N_A + N_B} \cdot C_{totale}$$

$$\text{Finalement } C_A = C_{A0} \cdot \exp \left[ \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z - z_0) \right] + \frac{N_A}{N_A + N_B} \cdot C_{totale}$$

$$\text{D'où } \frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_A}{C_{totale}} = \frac{C_{A0}}{C_{totale}} \cdot \exp \left[ \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z - z_0) \right]$$

$$\text{Ou encore } \ln \left[ \frac{C_{totale}}{C_{A0}} \cdot \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_A}{C_{totale}} \right) \right] = \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z - z_0)$$

$$\text{En particulier } \ln \left[ \frac{C_{totale}}{C_{A0}} \cdot \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_{A2}}{C_{totale}} \right) \right] = \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z_2 - z_0)$$

$$\text{et } \ln \left[ \frac{C_{totale}}{C_{A0}} \cdot \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_{A1}}{C_{totale}} \right) \right] = \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z_1 - z_0)$$

$$\text{En soustrayant les deux, il vient } \ln \left( \frac{\frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_{A2}}{C_{totale}}}{\frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_{A1}}{C_{totale}}} \right) = \frac{N_A + N_B}{D_{AB} \cdot C_{totale}} \cdot (z_2 - z_1)$$

$$\text{Finalement, } N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \cdot \frac{D_{AB} \cdot C_{totale}}{z_2 - z_1} \cdot \ln \left( \frac{\frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_{A2}}{C_{totale}}}{\frac{N_A}{N_A + N_B} - \frac{C_{A1}}{C_{totale}}} \right)$$

$C_{A1}$  étant la concentration de A en  $z_1$  et  $C_{A2}$  la concentration de A en  $z_2$

$N_A$  dépend donc de façon complexe de  $C_{A1}$  et  $C_{A2}$ , de  $z_2 - z_1$ , de  $D_{AB}$ , de  $C_{totale}$  et de  $N_B$ . Il est cependant possible d'en trouver une expression explicite dans certains cas particuliers.

## a) Transfert équimolaire

Lorsque le transfert est équimolaire,  $N_A = -N_B$ .

Alors  $N_A = -D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dz}$ . En régime stationnaire, on a toujours  $N_A$  constant, donc  $\frac{dC_A}{dz} = -\frac{N_A}{D_{AB}}$ , soit  $C_{A2} - C_{A1} = -\frac{N_A}{D_{AB}} \cdot (z_2 - z_1)$ . D'où  $N_A = -\frac{D_{AB}}{z_2 - z_1} \cdot (C_{A2} - C_{A1})$

En première approximation, on a donc  $N_A = \text{constante} \cdot (C_{A2} - C_{A1})$ .

### b) Transfert en milieu stagnant

Lorsque le milieu est stagnant,  $N_B = 0$ )

Alors  $N_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} \cdot N_A - D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dz}$ , soit  $N_A = x_A \cdot N_A - D_{AB} \cdot C_{totale} \cdot \frac{dx_A}{dz}$ , donc

$N_A - x_A \cdot N_A = -D_{AB} \cdot C_{totale} \cdot \frac{dx_A}{dz}$ , par conséquent  $N_A \cdot dz = -D_{AB} \cdot C_{totale} \cdot \frac{dx_A}{1 - x_A}$ ,

que l'on peut intégrer en  $N_A \cdot (z_2 - z_1) = -D_{AB} \cdot C_{totale} \cdot \ln \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}}$ . Ainsi

$$N_A = -\frac{D_{AB} \cdot C_{totale}}{z_2 - z_1} \cdot \ln \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}}$$

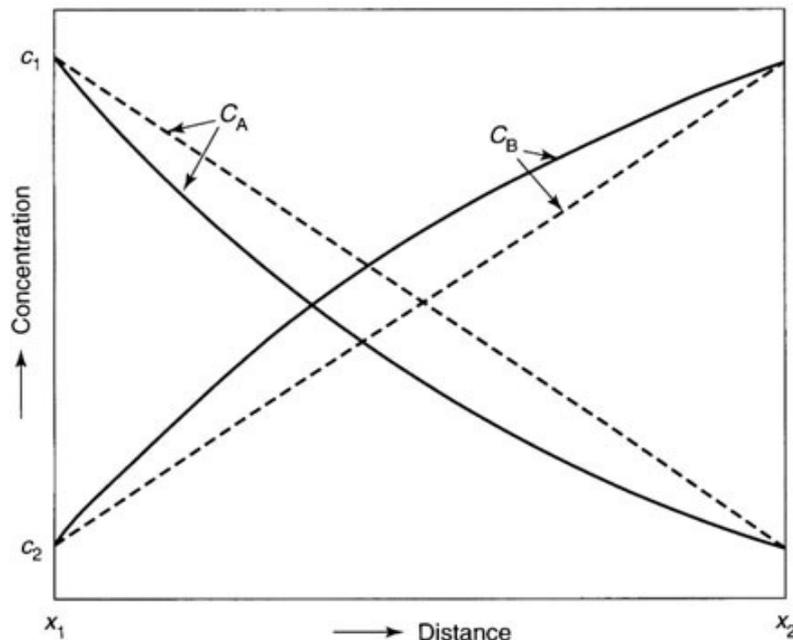
$$N_A = -\frac{D_{AB} \cdot C_{totale}}{(z_2 - z_1) \cdot \frac{(1 - x_{A2}) - (1 - x_{A1})}{\ln \left( \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}} \right)}} \cdot [(1 - x_{A2}) - (1 - x_{A1})] =$$

$$\text{Soit } \frac{D_{AB} \cdot C_{totale}}{(z_2 - z_1) \cdot \frac{(1 - x_{A2}) - (1 - x_{A1})}{\ln \left( \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}} \right)}} \cdot (x_{A2} - x_{A1})$$

$$\text{Finalement, } N_A = \frac{D_{AB}}{(z_2 - z_1) \cdot (1 - x_A)_{ml}} \cdot (C_{A2} - C_{A1})$$

On retrouve en toute première approximation,  $N_A = \text{constante} \cdot (C_{A2} - C_{A1})$ .

### c) Comparaison des profils de concentration en présence de diffusion et convection en régime stationnaire



comparaison des deux cas extrêmes (transfert équimolaire en pointillés & transfert en milieu stagnant en traits pleins) en géométrie plane à une dimension et conditions aux limites constantes

### d) Transfert avec réaction chimique

En présence d'une réaction chimique, les choses sont plus complexes, le transfert de matière peut même se trouver accéléré, ceci sera abordé dans le cadre de l'unité d'enseignement CGP215.

## 2.2. Bilan de matière en régime instationnaire

Transfert de matière par diffusion et convection en régime instationnaire

En régime instationnaire, le bilan de matière pour des transferts unidirectionnels s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \sigma$$

Cette équation peut elle-aussi être résolue numériquement à l'aide de méthodes adaptées (voir unité d'enseignement CGP213). Dans certains cas très particuliers, il existe une solution analytique.

\* \*  
\*

Ainsi, en présence de convection, le bilan de matière donné par la seconde loi de FICK en présence de diffusion seule, devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \sigma$$

Dans la plupart des cas, l'expression de la densité de flux de matière peut être ramenée en toute première approximation à la forme simple suivante :

$$N_A = k \cdot \Delta C_A$$

où  $k$  est le coefficient (ou conductance) de transfert de matière<sup>⊗</sup> [ $\text{m s}^{-1}$ ] que nous allons définir dans ce qui suit et  $\Delta C_A$  le gradient de concentration, moteur du transfert de matière.

Bien que par la suite, on prendra souvent pour  $k$  une valeur constante, tout ce qui précède montre que ce n'est pas le cas si l'on regarde les choses de manière détaillées...

## 3. Coefficient de transfert de matière

On détaille dans cette partie une grandeur extrêmement importante en génie des procédés : le coefficient de transfert de matière.



coefficients de transfert de matière : <https://youtu.be/ANzJgDTIZ8s>

Il existe de NOMBREUSES corrélations permettant le calcul du coefficient de transfert de matière selon la géométrie et le régime d'écoulement (on pourra par exemple feuilleter la section 5 du PERRY's Chemical Engineers' Handbook (cf. PERRY\_pagesCoeffTransfertMat.pdf) pour se rendre compte du nombre).

### 3.1. Analyse dimensionnelle du coefficient de transfert de matière

On peut réaliser l'analyse dimensionnelle du problème afin de déterminer les nombres adimensionnels caractéristiques à utiliser pour ces corrélations.

Les variables du problème sont *a priori* :

grandeur	symbole	exposant	unité	équations aux dimensions
une longueur caractéristique	L	a	m	L
une vitesse caractéristique	$u$	b	$\text{m s}^{-1}$	$\text{L T}^{-1}$
le coefficient de diffusion	$D$	c	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$
le coefficient de transfert	$k$	d	$\text{m s}^{-1}$	$\text{L T}^{-1}$
la viscosité du fluide	$\mu$	e	Pa s	$\text{M L}^{-1} \text{T}^{-1}$
la masse volumique du fluide	$\rho$	f	$\text{kg m}^{-3}$	$\text{M L}^{-3}$
<b>6 variables</b>	<b>=&gt; 3 nombres adimensionnels &lt;=</b>			<b>3 dimensions (M, L, T)</b>

Tableau d'analyse dimensionnelle

#### Rappel

Pour retrouver l'équivalence en dimensions fondamentales des Pa s, on peut se souvenir que la pression est une force par unité de surface, par conséquent :  $\text{Pa s} \equiv (\text{N m}^{-2}) \text{s}$

Une force bien connue est le poids, dont on sait bien qu'il s'exprime comme le produit de la masse par une accélération (celle de la pesanteur), donc :  $\text{N} \equiv \text{kg (m s}^{-2})$  et donc  $\text{Pa s} \equiv [\text{kg (m s}^{-2})] \text{m}^{-2} \text{s}$

Que l'on peut réarranger en :  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$

L'équation aux dimensions de la viscosité est donc  $\text{M L}^{-1} \text{T}^{-1}$ .

On cherche à déterminer une loi de puissance, donc du type  $L^a \cdot u^b \cdot D^c \cdot k^d \cdot \mu^e \cdot \rho^f = \text{constante}$ . L'équation aux dimensions impose le système suivant :

$$\begin{cases} L : & a + b + 2c + d - e - 3f = 0 \\ T : & -b - c - d - e = 0 \\ M : & e + f = 0 \end{cases}$$

$$\text{Soit } \begin{cases} a + b + 2c + d - e - 3f = 0 \\ c = -b - d - e \\ f = -e \end{cases}$$

$$\text{Donc } \begin{cases} a + b - 2b - 2d - 2e + d - e + 3e = 0 = a - b - d \\ c = -b - d - e \\ f = -e \end{cases}$$

$$\text{Finalement } \begin{cases} a = b + d \\ c = -b - d - e \\ f = -e \end{cases}$$

Par conséquent la loi recherchée est  $L^{b+d} \cdot u^b \cdot D^{-b-d-e} \cdot k^d \cdot \mu^e \cdot \rho^{-e} = \text{constante}$ .

$$\text{D'où } \left(\frac{L \cdot u}{D}\right)^b \cdot \left(\frac{L \cdot k}{D}\right)^d \cdot \left(\frac{\mu}{D \cdot \rho}\right)^e = \text{constante}$$

que l'on peut encore réarranger en :  $\left(\frac{L \cdot u \cdot \rho}{\mu}\right)^b \cdot \left(\frac{L \cdot k}{D}\right)^d \cdot \left(\frac{\mu}{D \cdot \rho}\right)^e \cdot \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D}\right)^b = \text{constante}$

pour faire apparaître des nombres adimensionnels connus :

$$\left(\frac{L \cdot u \cdot \rho}{\mu}\right)^b \cdot \left(\frac{L \cdot k}{D}\right)^d \cdot \left(\frac{\mu}{D \cdot \rho}\right)^{b+e} = \text{constante} = \text{Re}^b \cdot \text{Sh}^d \cdot \text{Sc}^{b+e}$$

### 💡 Notion fondamentale

Ainsi le coefficient de transfert de matière peut être représenté par une corrélation entre :

- le nombre de Sherwood<sup>⊗</sup> :  $\text{Sh} = \frac{k \cdot L}{D}$ ,
- le nombre de Schmidt<sup>⊗</sup> :  $\text{Sc} = \frac{\mu D}{\rho \cdot D}$ ,
- le nombre de Reynolds<sup>⊗</sup> :  $\text{Re} = \frac{\rho \cdot u \cdot L}{\mu}$ .

### ? Exemple

Par exemple, dans le cas d'un écoulement laminaire, le coefficient de transfert de matière d'un plan vers le sein d'un fluide (ou l'inverse) est corrélé selon :

$$\text{Sh} = 0,664 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3}$$

## 3.2. Corrélations pour l'évaluation du coefficient de transfert de matière

Le tableau suivant donne QUELQUES exemples de corrélations pour l'évaluation des coefficients de transfert de matière.

Géométrie	Remarque	Corrélations
Surface plane	L = longueur totale de la surface  $Re = \frac{\rho v L}{\mu}$  pour gaz	laminaire : $\frac{k_c \text{ moyen } L}{D_{AB}} = 0,664(Re)^{1/2}(Sc)^{1/3}$  turbulent : $\frac{k_c \text{ moyen } L}{D_{AB}} = 0,037 Sc^{1/3}(Re^{0,8} - 15 500)$  OU $k_{c \text{ m.}} \frac{P_{B_{MLn}}}{vP} Sc^{2/3} = j_D = 0,037 Re^{-0,2}$  8 000 < Re < 300 000
Film tombant	d = diamètre du tube  Re sur phase gaz $v = v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq}}$	$\frac{k_c d P_{B_{MLn}}}{D_{AB} P} = 0,023 Re^{0,83} Sc^{0,44}$  vitesse relative au diamètre d'un tube  $\frac{k_c d P_{B_{MLn}}}{D_{AB} P} = 0,0328 Re^{0,77} Sc^{0,33}$  ou, compte tenu de la définition de Pe : $j_D = 0,0328 Re^{-0,23}$ 3 000 < Re < 4 000      0,5 < Sc < 3
Fluide et sphère		$\frac{k_c d_p}{D_{AB}} = (4,0 + 1,21 Pe^{2/3})^{1/2}$
Particules en suspension/réacteurs agités	La vitesse dans le Re est celle du fluide par rapport à la particule.	$\frac{k_c d}{D_{AB}} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$
Bulles de gaz dans un fluide		$\frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 1,13 Pe^{1/2} \left( \frac{d_p}{0,45 + 0,2 d_p} \right)$

exemples de corrélations pour l'évaluation des coefficients de transfert de matière

### Rappel

Le nombre de Peclet<sup>®</sup> est le produit du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt :

$$Pe = Re \cdot Sc = \frac{u \cdot L}{D}$$

### 3.3. Exercice : Détermination d'un coefficient de transfert de matière

Une sphère solide de masse volumique 2300 kg m<sup>-3</sup> et de 100 µm de rayon tombe dans un fluide légèrement visqueux (1000 kg m<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> Pa s).

On supposera que le solide chute en régime de Stokes ; sa vitesse terminale de chute est donc

$$u_t = \frac{d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{18 \cdot \mu}$$

### Question

Calculer la conductance de transfert du solide dans le fluide si la diffusivité correspondante est de  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

\* \*  
\*

Le coefficient de transfert de matière est l'une des grandeurs les plus utilisées dans les calculs de génie des procédés, en dimensionnement en particulier. Comme il apparaît dans cette présentation, leur évaluation n'a rien de simple ; leur définition elle-même sous-tend de nombreuses approximations.

Fort heureusement, l'expérience montre -malgré toute cette complexité- l'efficacité remarquable de cette notion en génie des procédés.

## 4. Exercice : Calcul d'un coefficient de transfert de matière

On cherche à évaluer le coefficient de transfert de matière pour des bulles d'oxygène de 1,5 mm de diamètre se déplaçant à 0,5 m s<sup>-1</sup> dans de l'éthanol liquide, à 30°C sous la pression atmosphérique.

données :

- formule semi-développée de l'éthanol : CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH
- masse molaire de l'éthanol : 46 g mol<sup>-1</sup>
- viscosité dynamique de l'éthanol à la température de travail :  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$  (soit  $1,2 \cdot 10^{-2}$  poise)

### Question 1

Commencez par évaluer la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'éthanol liquide à l'aide de la relation adéquate.

### Question 2

Déduisez-en la valeur du coefficient de transfert recherché à l'aide de la corrélation adaptée.

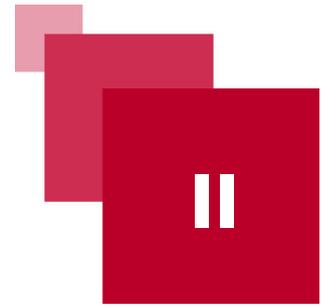
\* \*  
\*

Ainsi on pourra calculer le flux molaire<sup>®</sup> transféré au sein d'une phase fluide unique :

$$F = k \cdot S \cdot \Delta C$$

où  $S$  est la surface traversée par ce flux de matière (surface le plus souvent immatérielle au sein d'une phase fluide unique).

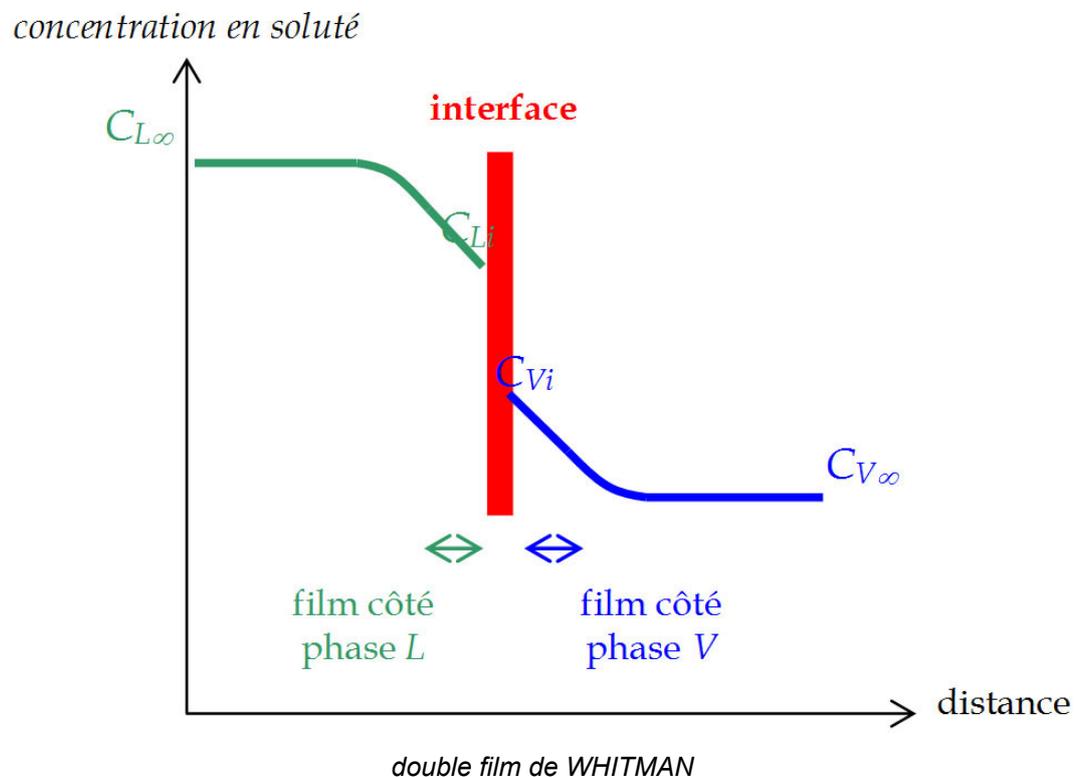
# PARTIE 2 : Transfert de matière entre deux phases fluides



Nombre de procédés sont polyphasiques et mettent en jeu des transferts de matière entre phases ; il est donc important de proposer des manières de représenter les transferts de matière entre ces phases. On se limitera ici au cas d'un transfert entre deux phases fluides (gaz/liquide ou liquide /liquide).

## 1. Théorie du double film de WHITMAN

Selon la théorie du double film de WHITMAN (1924), on peut représenter le transfert de matière à l'interface entre les deux phases selon le schéma suivant.



coefficients de transfert globaux et aire interfaciale : <https://youtu.be/VVmksEbNMtY>

Le flux molaire de soluté transféré par unité de volume de contacteur  $\Phi$  est donné par l'expression :

$$\Phi = a \cdot N = k_L \cdot a \cdot (C_{L\infty} - C_{Li}) = k_V \cdot a \cdot (C_{Vi} - C_{V\infty})$$

où :

- $a$  est l'aire interfaciale par unité de volume de contacteur [ $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ],
- $k_L$  et  $k_V$  sont les coefficients de transfert (relatifs aux concentrations) pour chaque phase [ $\text{m s}^{-1}$ ].

Comme il est généralement impossible de mesurer les concentrations à l'interface, on utilise plutôt l'expression :

$$\Phi = a \cdot N = K_L \cdot a \cdot (C_{L\infty} - C_L^*) = K_V \cdot a \cdot (C_V^* - C_{V\infty})$$

où :

- $C_L^*$  est la concentration fictive en équilibre avec  $C_{V\infty}$ ,
- $C_V^*$  est la concentration fictive en équilibre avec  $C_{L\infty}$ ,
- $K_L$  et  $K_V$  sont les coefficients de transfert globaux pour chaque phase [ $\text{m s}^{-1}$ ].

Au niveau de l'interface, on considère que  $C_{Vi}$  et  $C_{Li}$  sont liés par l'équilibre. Par exemple, la loi la plus simple sera du type  $C_{Vi} = m \cdot C_{Li}$ , où  $m$  est le coefficient de partage.

On a par conséquent :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{m \cdot k_V} \quad \& \quad \frac{1}{K_V} = \frac{m}{k_L} + \frac{1}{k_V}$$

#### Pour aller plus loin : Autres modèles de transfert entre phases

Il existe d'autres théories telles que le modèle de pénétration (HIGBIE, 1935), la théorie du renouvellement de surface (DANCKWERTS, 1951), et bien d'autres, pour la représentation du transfert de matière à l'interface. Cependant la théorie du double film, nettement plus simple à mettre en œuvre, donne des résultats généralement satisfaisants en première approche.

#### Méthode : Détermination des paramètres

Comme pour le transfert de matière monophasique, de nombreuses corrélations sont disponibles dans la littérature pour le calcul des coefficients de transfert de matière entre phases.

Il faut par ailleurs déterminer l'aire interfaciale.

Par exemple dans le cas du transfert gaz/liquide, ceci implique l'utilisation de modèles sur la génération, la coalescence et la rupture des gouttes (moyennant la connaissance des propriétés de tension de surface et des phénomènes capillaires), ainsi que sur leur mouvement (modèle de la bulle de Taylor par exemple). Dans la pratique, il peut s'avérer plus aisé et plus fiable de déterminer directement le produit expérimentalement. Ceci peut être effectué par des méthodes physiques (par exemple avec analyse d'images) ou chimiques (méthode des sulfites par exemple).

## 2. Notions de Hauteur d'Unité de Transfert et de Nombre d'Unité de Transfert

### ⚙ Raisonement



HUT x NUT : <https://youtu.be/xKeEhi87Zz0>

### 💡 Notion fondamentale : Calcul de la hauteur d'une colonne

On arrive ainsi au calcul de la hauteur d'une colonne de section  $\Omega$  selon :

$$H_{\text{colonne}} = \begin{cases} \frac{\mathcal{L}}{\Omega \cdot K_L \cdot a \cdot C_{L,\text{totale}}} \cdot \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{x - x^*} = \text{HUT}_L \cdot \text{NUT}_L \\ \frac{\mathcal{V}}{\Omega \cdot K_V \cdot a \cdot C_{V,\text{totale}}} \cdot \int_{y_e}^{y_s} \frac{dy}{y^* - y} = \text{HUT}_V \cdot \text{NUT}_V \end{cases}$$

où  $\mathcal{L}$  est le débit molaire total de la phase L et  $\mathcal{V}$  le débit molaire total de la phase V,

$C_{L,\text{totale}}$  est la concentration totale dans la phase L et  $C_{V,\text{totale}}$  la concentration totale dans la phase V,

$x$  et  $y$  sont les titres molaires dans les phases L et V.

On appelle HUT la hauteur d'une unité de transfert et NUT le nombre d'unités de transfert.

### ? Exemple : Cas d'un soluté dilué

Lorsque le soluté est suffisamment dilué ( $x \ll 1$ ), l'intégrale fournissant le  $\text{NUT}_L$  se simplifie :

$$\int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{x - x^*} \approx \frac{x_e - x_s}{(\Delta x)_{ml}}$$

où la moyenne logarithmique s'exprime  $(\Delta x)_{ml} = \frac{(x_1 - x_1^*) - (x_2 - x_2^*)}{\ln \left[ \frac{x_1 - x_1^*}{x_2 - x_2^*} \right]}$ ;  $x_1^*$  étant la composition

en équilibre avec  $y_1$  à une extrémité de la colonne ;  $x_2^*$  étant la composition en équilibre avec  $y_2$  de l'autre extrémité de la colonne.

Les positions 1 et 2 font références aux entrées et sorties situées au même endroit dans la colonne ; cette notation a l'avantage d'être valable en fonctionnement à co- comme à contre-courant.

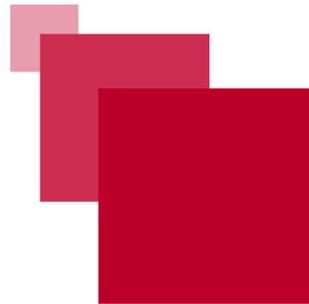
De la même manière, on pourra écrire, si  $y \ll 1$  :

$$\int_{y_e}^{y_s} \frac{dy}{y^* - y} \approx \frac{y_s - y_e}{(\Delta y)_{ml}}$$

\* \*  
\*

On retrouvera ces notions de HUT et NUT pour le dimensionnement de toutes les colonnes (distillation, absorption, extraction) en CGP109 et CGP219. La notion de NUT se retrouve également pour le dimensionnement des échangeurs de chaleur vu par ailleurs en UTC107.

# Conclusion



conclusion : <https://youtu.be/WttxP2OhN6U>

On peut résumer les notions importantes sur les phénomènes de transferts sous la forme du tableau suivant :

phénomène	mécanique des fluides / hydrodynamique	transferts thermiques	transferts de matière
flux transféré	quantité de mouvement	quantité de chaleur	quantité de matière
loi de diffusion	loi de NEWTON	loi de FOURIER	loi de FICK
propriété de transport	viscosité dynamique $\mu$	conductivité thermique $\lambda$	diffusivité moléculaire $D$
diffusivité	viscosité cinématique $\nu = \frac{\mu}{\rho}$	diffusivité thermique $\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}$	diffusivité moléculaire $D$
détermination des profils de :	vitesse $v$	température $T$	concentration $C$
coefficient de transfert	facteur de frottement $f/2$	coefficient de transfert thermique $h$	coefficient (ou conductance) de transfert de matière $k$
bilan macroscopique	équation de BERNOULLI (ou plus généralement équation de NAVIER-STOKES)	bilan thermique	bilan de matière

*Parallèle entre les trois phénomènes de transferts*

\*  
\* \*

On remarque qu'il y a souvent analogie entre les corrélations pour évaluer les coefficients transferts de matière et de chaleur. Ainsi, dans un lit fixe de particules sphériques (de diamètre  $d_p$ ), les conductances de transfert sont obtenues à partir de corrélations similaires :

- transfert de matière :  $Sh = 2,0 + 1,8 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$   
avec :  $Sh = \frac{k \cdot d_p}{D}$  (nombre de Sherwood) ;  $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$  (nombre de Schmidt) ;  $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$   
(nombre de Reynolds)
- transfert de chaleur :  $Nu = 2,0 + 1,8 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$   
avec :  $Nu = \frac{h \cdot d_p}{\lambda}$  (nombre de Nusselt) ;  $Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda}$  (nombre de Prandtl) ;  $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$   
(nombre de Reynolds)

Lorsque pour une configuration donnée, on ne dispose pas de corrélation pour le calcul du coefficient de transfert de matière, l'*analogie de CHILTON-COLBURN* permet de donner une estimation de ce coefficient à partir de la corrélation pour le calcul du coefficient de transfert thermique, et réciproquement.

\*  
\* \*

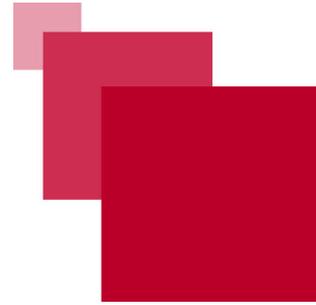
Nous terminerons par une dernière citation issue de l'ouvrage de COUDERC, GOURDON et LINÉ\* :



Connaître les concepts, lois et équations qui régissent les phénomènes de transfert ne suffit pas à faire un bon spécialiste de génie des procédés ! Encore faut-il savoir comment exploiter ces éléments, les combiner avec les autres fondamentaux du génie des procédés, pour concevoir, faire fonctionner et –en fin de vie– démanteler au mieux les unités industrielles de production ou de dépollution. C'est l'ensemble des enseignements d'un cursus de génie des procédés qui conduira à cette capacité.



# À retenir



## *savoirs*

- comprendre la démarche et connaître les hypothèses qui ont conduit à la définition du coefficient de transfert de matière
- connaître la forme de la loi simplifiée de transfert de matière et savoir exprimer les conséquences de la forme de cette loi
- connaître la théorie du double film
- connaître l'analogie de CHILTON-COLBURN

## *savoir-faire*

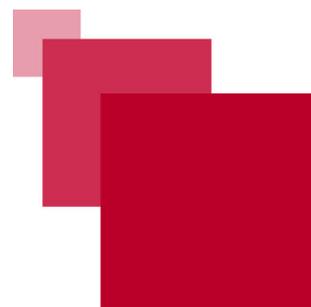
- estimer une diffusivité moléculaire en phase liquide ou gazeuse (si on vous fournit les expressions et tableaux nécessaires)
- utiliser les corrélations pour déterminer un coefficient de transfert
- retrouver les expressions de HUT et NUT ; connaître les expressions simplifiées avec les moyennes logarithmiques

# Nomenclature

- $a$  • aire interfaciale •  $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
- $C$  • concentration •  $\text{mol m}^{-3}$
- $D$  • diffusivité moléculaire •  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- $e$  • épaisseur • *Distance entre deux plaques ou épaisseur (plus petite dimension) d'une plaque.* •  $\text{m}$
- $F$  • débit de matière •  $\text{mol s}^{-1}$
- $J$  • densité de flux molaire transféré par diffusion • *Débit molaire uniquement lié à la diffusion rapporté à l'unité de surface.* •  $\text{mol m}^{-2}$
- $k$  • conductance ou  $k_D$  • de transfert de matière • *On pourra utiliser la notation  $k_g$  pour une conductance de transfert de matière dans un film gazeux ou encore  $k_L$  pour une conductance de transfert de matière dans un film liquide.* •  $\text{m s}^{-1}$
- Équation associée :  
 $N = k_D \cdot (C_e - C_s)$   
 $F = k \cdot \text{surface} \cdot \Delta C$
- $k$  • constante de BOLTZMANN •  $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
- $m$  • coefficient de partage • -
- $M_j$  • masse molaire de l'espèce  $j$  •  $\text{kg mol}^{-1}$
- $N$  • densité de flux de matière • *Débit molaire rapporté à l'unité de surface.* •  $\text{mol m}^{-2}$
- Équation associée :  
 $F = N \cdot \text{surface}$
- $P$  • pression ou pression statique • *C'est la pression ordinaire. Au contraire de la pression dynamique par exemple, qui correspond à l'énergie cinétique par unité de volume. La pression est une énergie par unité de volume, ou encore une force par unité de surface.* •  $\text{Pa}$
- Équation associée :  
 $\text{Pe} = \text{Re} \cdot \text{Sc} = \frac{u \cdot L}{D}$
- $\text{Pe}$  • nombre de PECLET • -
- $\mathbb{R}$  • constante des gaz parfaits •  $8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Nombre adimensionnel caractérisant le régime d'écoulement.*

- Re** • nombre de REYNOLDS • *C'est le rapport des contraintes inertielles et visqueuses ; c'est aussi le rapport des temps caractéristiques de transport de quantité de mouvement par diffusion et par convection.* • Équation associée :  $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot L}{\mu}$  • -  
*La longueur caractéristique  $L$  du problème pourra par exemple être le diamètre de la conduite lorsque l'on étudie les pertes de charge dans cette conduite ou bien la taille des particules  $d_p$  dans un réacteur catalytique.*
- Sc** • nombre de SCHMIDT • Équation associée :  $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$  • -
- Sh** • nombre de SHERWOOD • Équation associée :  $Sh = \frac{k \cdot L}{D}$  dans le cas général ou bien  $Sh = \frac{k_D \cdot d_p}{D}$  pour des grains de catalyseur par exemple • -
- t** • temps • *Dans ce contexte, on parle du temps instantané de la mécanique classique. Il s'agit alors du paramètre d'évolution.* • s
- T** • température • *Mesure de l'agitation des molécules.* • K
- u** ou **v** • vitesse • *Rapport de la longueur d'un déplacement sur sa durée.* •  $m \cdot s^{-1}$
- $V_b$**  • volume molaire au point d'ébullition normal •  $m^3 \cdot mol^{-1}$
- x** • abscisse • *Repère de position sur l'axe des abscisses (dans le plan horizontal).* • m
- $x_j$**  ou  **$y_j$**  • titre molaire de l'espèce j en phase liquide (x) ou gazeuse (y) • *Rapport entre le nombre de moles d'espèce j et le nombre de moles total.* • -
- z** • cote ou position dans l'espace unidimensionnel • *Repère de position (éventuellement verticale : altitude ou profondeur).* • m
- $\epsilon_j$**  • énergie caractéristique de LENNARD-JONES pour l'espèce j • -
- $\mu$**  • viscosité dynamique • *Pente de la courbe contrainte vs déformation. Résistance à l'écoulement d'un fluide.* • Pa s
- $\nu$**  • viscosité cinématique • *Rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique du fluide. C'est le coefficient de diffusion de la quantité de mouvement.* • Équation associée :  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$  •  $m^2$
- $\omega_j$**  • titre massique de l'espèce j • *Rapport entre la masse d'espèce j et la masse totale.* • -
- $\Omega_D$**  • intégrale de collision • -
- $\rho$**  • masse volumique • *Rapport d'une masse de matière par le volume occupé par cette masse.* •  $kg \cdot m^{-3}$
- $\sigma$**  • constante de LENNARD-JONES • angstrom

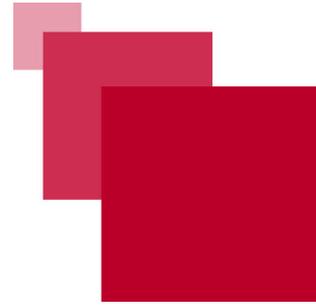
# Bibliographie



R. Byron BIRD, Warren E. STEWART et Edwin N. LIGHTFOOT, "*Transport Phenomena*", 2nd edition, Ed. Wiley, 2007

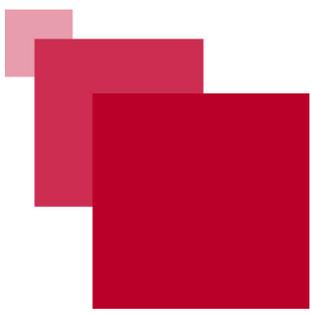
Jean-Pierre COUDERC, Christophe GOURDON et Alain LINÉ, "*Phénomènes de transfert en génie des procédés*", Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 2008

# Webographie



Patrice BACCHIN, "*La physico-chimie en mouvement : phénomènes de transport*", module  
Scenari de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), 2009

# Crédits des ressources



**profils de concentration à différents instants lors de l'expérience fondamentale simplifiée de diffusion de matière** p. 6

*<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/fr/>, Marie DEBACQ*

**valeurs du nombre de SCHMIDT pour quelques substances diffusant dans l'air ou dans l'eau** p. 8

*Marie DEBACQ ; valeurs issues de l'ouvrage de COUDERC, GOURDON et LINÉ "Phénomènes de transfert en génie des procédés" (2008)*

**valeurs du coefficient de diffusion pour quelques binaires gazeux** p. 9

*J.D. SEADER, "Separation Process Principles", 2nd edition, Ed. Wiley, New-York, 2006 [chapitre 3]*

**TABLEAU 1 : constantes de LENNARD-JONES** p. 10

*Joseph LIETO, "Le génie chimique à l'usage des chimistes", Ed. Lavoisier, Paris, 2004 [chapitre 8]*

**TABLEAU 2 : valeurs des intégrales de collision (obtenues à partir des potentiels de LENNARD-JONES)** p. 11

*Joseph LIETO, "Le génie chimique à l'usage des chimistes", Ed. Lavoisier, Paris, 2004 [chapitre 8]*

**TABLEAU 3 : valeurs (colonne de gauche) et incréments (colonne de droite) pour le calcul du volume molaire au point d'ébullition normal** p. 12

*Joseph LIETO, "Le génie chimique à l'usage des chimistes", Ed. Lavoisier, Paris, 2004 [chapitre 8]*

**valeurs du coefficient de diffusion pour quelques solutés A en faible concentration dans un solvant liquide B** p. 12

*J.D. SEADER, "Separation Process Principles", 2nd edition, Ed. Wiley, New-York, 2006 [chapitre 3]*

**diffusion d'un soluté initialement emprisonné entre deux zones semi-infinies** p. 15

*<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/fr/>, Marie DEBACQ*

**diffusion d'un soluté initialement présent dans un milieu semi-infini** p. 16

*<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/fr/>, Marie DEBACQ*

**exemples de corrélations pour l'évaluation des coefficients de transfert de matière** p. 22

*Joseph LIETO "Le génie chimique à l'usage des chimistes" Ed. Lavoisier, Paris, 2004*

**double film de WHITMAN** p. 25

*<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/fr/>, Marie DEBACQ*