

IMT Mines-Albi

Promotion IFIE 2027

Cours Transfert de Matière

O. LOUISNARD

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
Paternité - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification
2.0 France
disponible en ligne
[http ://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/fr/)
ou par courrier postal à Creative Commons, 171 Second Street,
Suite 300, San Francisco, California 94105, USA.



1 Généralités. Rappels.

1.1 De quoi s'agit-il ?

On considère un mélange de deux espèces miscibles A et B. Dans ce mélange, une espèce peut être très minoritaire (par exemple un polluant dans l'eau) ou bien le mélange peut être quasiment équimolaire (un mélange eau/alcool). On trouve généralement plus de deux espèces miscibles dans les mélanges, et ces espèces sont en général les réactifs et les produits d'une ou plusieurs réactions chimiques.

Si l'une des espèces est plus concentrée en un point de l'espace, elle va avoir tendance à diffuser de ce point vers les zones voisines pour rétablir l'équilibre (une concentration uniforme), c'est-à-dire que ses molécules vont se déplacer en moyenne vers les faibles concentrations. Il s'agit d'un phénomène spontané qui résulte du second principe, que l'on peut visualiser et comprendre très simplement sur des petites animations (cf. Campus). Les molécules des deux espèces se répartissent dans l'espace à cause du mouvement microscopique thermique, occasionnés par les chocs entre molécules. Comme toujours en thermodynamique, il s'agit d'un phénomène statistique : le mélange homogène est celui vers lequel évolue le système est celui qui est le plus probable, et c'est donc celui que l'on va observer à l'équilibre.

Mais ce phénomène de diffusion peut être lent, suffisamment pour entraîner une limitation sur la production d'une espèce chimique. C'est le cas par exemple lors de la combustion d'une particule solide de carbone : l'oxygène doit arriver à la surface de la particule pour réagir, mais pour cela O_2 doit traverser par diffusion la couche de CO_2 issue de la réaction qui entoure la particule. Pour accélérer le processus, on ajoute généralement de la convection en provoquant un écoulement de O_2 autour de la particule (vous avez déjà soufflé sur des braises... pourquoi ?)

1.2 Définitions

On peut travailler en molaire ou en massique selon les cas. Les lois de diffusion restent cela dit les mêmes quel que soit le choix. Ce dernier est assez subtil, en général caché sous le tapis dans les cours de transfert de matière, et requiert une certaine expérience dans la matière dont nous donnerons un aperçu. On pourra consulter le polycopié de Levicky (2023) pour une discussion étendue sur le sujet.

Si on travaille en molaire, on note $C_A = dn_A/dV$ et $C_B = dn_B/dV$ les concentrations

molaires des deux espèces¹ et on définit :

$$C = C_A + C_B, \quad \text{concentration totale}$$

$$x_A = \frac{C_A}{C}, \quad x_B = \frac{C_B}{C}, \quad \text{fractions molaires}$$

En massique, on travaille sur les concentrations massiques $\rho_A = dm_A/dV$ et $\rho_B = dm_B/dV$ des deux espèces, et :

$$\rho = \rho_A + \rho_B, \quad \text{masse volumique totale}$$

$$\omega_A = \frac{\rho_A}{\rho}, \quad \omega_B = \frac{\rho_B}{\rho}, \quad \text{fractions massique}$$

1.3 Une image mentale (stupide ?)

Il convient de distinguer le mouvement lié à la diffusion, de celui du mouvement d'ensemble. Pour illustrer un peu bêtement cette subtilité délicate, prenons deux classes de 30 élèves, disons les rouges et les verts, initialement séparés et enfermés dans leur propre salle. On ouvre une porte et la consigne générale aux deux classes est simple : “*mélangez vous au maximum*”. Il y a plusieurs possibilités :

1. les élèves rouges migrent vers la salle verte et les verts vers la salle rouge. À la fin, il y a autant de rouges que de verts dans chaque salle (15 de chaque). Si on regarde la vitesse moyenne des verts pendant le transfert, elle est non nulle et dirigée vers la salle des rouges, et réciproquement. Par contre si on regarde la vitesse d'ensemble rouges+verts, elle est nulle : il y a eu et il y a toujours 30 élèves dans chaque salle.

Exercice 1 : Mais comment a-t-on défini cette vitesse d'ensemble ?

2. même chose mais les salles de classe sont à bord d'un train en marche. Dans le référentiel du train, même conclusion que précédemment pour les vitesses spécifiques rouges/verts, mais par contre la vitesse d'ensemble est celle du train.
3. plus subtil : les rouges peuvent bouger et franchir la porte, mais pour une certaine raison, pas les verts (ils sont attachés à leur bureau ou bien attachés entre eux, ou ce sont de géants trop grands pour la porte, ou simplement, ils ont une aversion naturelle à se mélanger avec les rouges). Les verts ont un mouvement nul, les rouges ont une vitesse vers la salle verte et l'ensemble a

1. On utilise des dérivées parce que ces concentrations ne sont pas constantes dans l'espace, elles varient en chaque point du milieu continu, sinon on n'aurait pas de diffusion. Notons que la concentration totale n'est pas non plus forcément uniforme dans l'espace.

1 GÉNÉRALITÉS. RAPPELS.

une vitesse également non nulle vers la salle verte, qui est maintenant comblée avec les élèves des deux couleurs.

4. mais peut-être qu'il y a moins d'élèves rouges que de verts ?

Exercice 2 : que se passe-t-il alors ?

5. on n'a pas parlé de la masse des élèves.

Reprenons le cas 1 en supposant que les élèves de la salle rouge sont des poids lourds et ceux de la salle verte des poids plumes. . .

Exercice 3 : quelles sont les masses totales d'élèves au départ et à l'arrivée dans chaque salle ? comment peut-on définir la vitesse d'ensemble

1.4 Vitesses, flux diffusif, convectif, total

Revenons à un mélange et notons $\mathbf{v}_A$ et $\mathbf{v}_B$ les vitesses moyennes des espèces A et B dans le référentiel du laboratoire.

On définit les *densités de flux molaires totales* par :

$$\mathbf{N}_A = C_A \mathbf{v}_A \quad \mathbf{N}_B = C_B \mathbf{v}_B \quad \text{dimension } NL^{-2}T^{-1}$$

Ce sont les densités de flux molaire des deux espèces constatées par un observateur lié au laboratoire. Si on travaille en massique, on définit les *densités de flux massique totales* :

$$\mathbf{n}_A = \omega_A \mathbf{v}_A \quad \mathbf{n}_B = \omega_B \mathbf{v}_B \quad \text{dimension } ML^{-2}T^{-1}$$

Les concentrations / masses d'une espèce A dans un volume V s'écrivent :

$$n_A = \iiint_V C_A dV \quad m_A = \iiint_V \rho_A dV$$

Si on cherche le débit molaire ou massique de A à travers une surface de vecteur normal unitaire $\mathbf{n}$ on écrira :

$$\dot{n}_A = \iint_S \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} dS \quad \dot{m}_A = \iint_S \mathbf{n}_A \cdot \mathbf{n} dS \quad (1)$$

Si la surface est fermée, $\mathbf{n}$ est la normale sortante.

On définit la vitesse barycentrique molaire :

$$\mathbf{v}^* = x_A \mathbf{v}_A + x_B \mathbf{v}_B$$

C'est une vitesse moyenne du mélange pondérée par la quantités de matière. Si on raisonne en massique, on définit la vitesse barycentrique massique :

$$\mathbf{v} = \omega_A \mathbf{v}_A + \omega_B \mathbf{v}_B$$

C'est cette vitesse qui est intervient dans les équations de Navier-Stokes si on s'intéresse au mouvement d'ensemble.

On définit les vitesses de diffusion des deux espèces par $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^*$ et $\mathbf{v}_B - \mathbf{v}^*$ qui sont donc les vitesses des espèces dans le référentiel bougeant avec la vitesse barycentrique (le train dans l'exemple précédent). C'est ce mouvement qui caractérise la diffusion et les *densités de flux diffusifs* associées s'écrivent :

$$\mathbf{J}_A = C_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^*), \quad \mathbf{J}_B = C_B (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}^*), \quad \text{dimension } NL^{-2}T^{-1}$$

Si on travaille en massique :

$$\mathbf{j}_A = \omega_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}), \quad \mathbf{j}_B = \omega_B (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}), \quad \text{dimension } ML^{-2}T^{-1}$$

On a toujours :

$$\mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B = \mathbf{0} \quad \mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = \mathbf{0} \quad (2)$$

par construction.

Dans le référentiel barycentrique, où par définition l'ensemble est immobile, les vitesses de A et B se compensent.

Exercice 4 : prouvez-le en molaire.

On peut enfin définir le *flux convectif* de A (ou de B) comme étant la différence entre flux total et flux diffusif. C'est la densité de flux de A ou B engendrée par le mouvement d'ensemble du mélange.

Exercice 5 :

- Vérifiez que les flux convectifs de A et B s'écrivent $C_A \mathbf{v}^*$ et $C_B \mathbf{v}^*$, respectivement.
- Vérifiez que $\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B = C \mathbf{v}^*$
- En déduire l'identité :

$$\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A + x_A (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) \quad (3)$$

Identifiez à nouveau le flux convectif et le flux diffusif dans les deux termes.

Densités de flux totale, diffusive et convective sont reliées par la relation :

$$\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A + x_A (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B), \quad (4)$$

identité fondamentale du transfert de matière.

2 Loi de Fick

À partir de maintenant, sauf mention contraire, on établit les résultats en molaire. Leur transposition en massique est immédiate en remplaçant les symboles $\mathbf{N}$, $\mathbf{J}$, C et x par $\mathbf{n}$, $\mathbf{j}$, ρ et ω .

2.1 Énoncé. Coefficients de diffusion. Origine

Le mouvement diffusif d'une espèce correspond à une densité de flux molaire des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Mathématiquement, cette densité de flux est proportionnelle et opposée au gradient, non pas de concentration, mais en toute rigueur de fraction molaire (voir Bird, Stewart & Lightfoot 1960, Chap. 18) :

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB}C \mathbf{grad} x_A \quad (5)$$

Si la concentration totale C est uniforme dans l'espace, on retrouve la forme souvent présentée à tort comme la loi de Fick :

$$\mathbf{J} = -D_{AB} \mathbf{grad} C_A \quad (6)$$

On remarquera d'ailleurs que seule la première forme (5) assure par essence l'identité $\mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B = \mathbf{0}$.

2.2 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D_{AB} a pour dimension L^2T^{-1} et a donc pour unité des m^2s^{-1} , de même que la diffusivité thermique $a = \lambda/\rho c_p$ ou la viscosité cinématique $\nu = \mu/\rho$.

La valeur de D_{AB} dépend des espèces en jeu et des phases en présence. C'est l'objet de la section 4.

2.3 Origine

La loi de Fick, comme la loi de Fourier en thermique, est très lié au second principe de la thermodynamique, qu'on pourrait énoncer naïvement comme : *le désordre augmente spontanément*.

En effet, un gradient exprime qu'il y a plus de « quelque chose » à droite qu'à gauche. C'est donc un état « plus ordonné » (il y a une droite et une gauche) qu'un état d'équilibre où le « quelque chose » est uniforme (il n'y a plus de direction privilégiée). Ce type de loi indique donc qu'un flux doit éradiquer spontanément tout gradient.

Sur le plan microscopique, ces lois sont liées à l'agitation moléculaire. Les chocs entre les molécules font apparaître, à partir de la présence d'un gradient, l'état le plus probable : l'équilibre.

La loi de Fick et le potentiel chimique.

D'où vient la loi de Fick ? A quelles propriétés est liée la valeur de D_{AB} ?

Considérons une molécule de A. Puisqu'elle diffuse vers les faibles concentration, c'est que tout se passe comme si elle était tirée par une force. Dans l'exemple de nos mélanges d'élèves, cette force est l'injonction du professeur "mélangez-vous". Pour des espèces chimiques c'est la résultante des chocs entre molécules qui conduit à la diffusion. L'appétence de l'espèce A pour les zones faiblement concentrées en A, est mesurable par son potentiel chimique, qui s'écrit :

$$\mu_A(p, T) = \mu_{A, pur}(p, T) + k_B T \ln x_A$$

La force qui entraîne le mélange est l'opposée du gradient de potentiel chimique (comparez avec une force électrostatique, de pesanteur...)

$$\mathbf{F}_{\text{mélange}} = -\mathbf{grad} \mu_A$$

A température et pression constante, on a donc :

$$\mathbf{F}_{\text{mélange}} = -k_B T \frac{\mathbf{grad} x_A}{x_A}$$

L'autre force appliquée à la molécule de A est une force de freinage $\mathbf{F}_{vis}$ par l'ensemble des molécules qui tapent dessus : elle doit se frayer un passage au milieu des autres boules pour avancer. C'est une force similaire à la viscosité, et on écrit une relation linéaire entre vitesse moyenne de la molécule A et force de freinage à l'aide d'une mobilité $\mathcal{M}_{AB}$:

$$\mathbf{v}_A = -\mathcal{M}_{AB} \mathbf{F}_{vis}$$

La mobilité $\mathcal{M}_{AB}$ dépend de la taille des molécules en présence, de la concentration, de la fraction molaire. Sous l'influence de ces deux forces, la molécule est supposée atteindre une vitesse terminale $\mathbf{v}_A$ donnée par $\mathbf{F}_{\text{mélange}} + \mathbf{F}_{vis} = \mathbf{0}$, soit :

$$\mathbf{v}_A = -k_B T \mathcal{M}_{AB} \frac{\mathbf{grad} x_A}{x_A}$$

La densité de flux diffusive $\mathbf{J}_A$ associée est obtenue en multipliant cette vitesse par la concentration C_A en molécules de A :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_A &= -C_A k_B T \mathcal{M}_{AB} \frac{\mathbf{grad} x_A}{x_A} \\ &= -k_B C_A T \mathcal{M}_{AB} \frac{\mathbf{grad} x_A}{x_A} \\ &= -k_B T \mathcal{M}_{AB} C \mathbf{grad} x_A \end{aligned}$$

On voit donc que le coefficient de diffusion s'identifie à :

$$D_{AB} = k_B T \mathcal{M}_{AB}$$

et est donc lié d'une part à la mobilité de l'espèce A, mais aussi à la température. Plus celle-ci est élevée, plus les chocs sont fréquents, ce qui favorise l'interpénétration des deux espèces.

3 Équations d'un problème de transfert de matière.

3.1 Équation de conservation

La conservation du nombre de moles de A s'écrit classiquement :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{N}_A = R_A \quad (7)$$

Ce type d'équation locale a été vu en mécanique des fluides et indique que la variation du nombre de moles de A dans un volume résulte des débit entrants–sortants par la surface délimitant ce volume :

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \iiint_V C_A dV}_{\text{Nombre de moles de A dans le volume V}} = \underbrace{\oint_S -\mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} dS}_{\text{Débit molaire entrant - débit molaire sortant}} + \underbrace{\iiint_V R_A dV}_{\text{Nombre de moles de A produites - détruites par réaction chimique dans le volume V}}, \quad (8) \quad \text{X}$$

l'équation (10) en résultant par la formule d'Ostrogradski. Le terme R_A (dimension $NT^{-1}L^{-3}$ est une vitesse de réaction produisant (ou détruisant) du A.

- En régime permanent le terme $\partial C_A / \partial t$ disparaît,
- En l'absence de réaction chimique, $R_A = 0$ et on obtient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{N}_A = 0 \quad (9)$$

3.2 Jeu d'équations général

On veut exprimer $\mathbf{N}_A$ en fonction de x_A (ou de C_A) dans l'équation (10) pour obtenir une équation aux dérivées partielles sur cette dernière. En résumé, pour trouver la concentration en A, et en introduisant la loi de Fick dans l'identité fondamentale (4), on doit donc résoudre les équations :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{N}_A = R_A \quad (10)$$

avec :

$$\mathbf{N}_A = -D_{AB}C \mathbf{grad} x_A + x_A (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B), \quad (11)$$

On voit le problème : il reste $\mathbf{N}_B$ dans le membre de droite de l'équation (11).

- Le second terme de droite de (11) est la densité de flux convectif (rappel elle vaut $C_A \mathbf{v}^*$). *Si il y a de la convection forcée ou naturelle, rien à faire, et il faut coupler cette équation à celle d'un écoulement donnant la vitesse moyenne* (on raisonne alors plutôt en massique). Ce genre de problème est rarement solvable analytiquement et requiert de la simulation numérique, ou bien la réduction du problème à un coefficient de transfert de matière, de façon analogue à la thermique. Ceci sera examiné dans la section 5.
- *Si il n'y a pas de convection forcée ou naturelle... eh bien malheureusement il peut quand même y avoir un mouvement d'ensemble !* Il n'y a donc aucune raison a priori de supprimer le terme convectif en $\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B$ dans l'équation (11). Un cas emblématique est le tube de Stefan, où une vapeur diffuse vers un gaz en écoulement (cf. exercice).

La difficulté principale de résolution d'un problème de transfert de matière est que *le mélange spontané des deux espèces peut engendrer un mouvement de l'ensemble du fluide, de telle sorte que $\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B$ peut être différent de $\mathbf{0}$, même en l'absence de convection extérieure.*

Mathématiquement, il faut donc éliminer $\mathbf{N}_B$ d'une façon ou d'une autre, et la façon de faire est très dépendante du problème.

C'est ici que dans les exercices, on vous balance une hypothèse parfois difficile à avaler, en général mal comprise, qui contribue à la mauvaise réputation de cette discipline...

Heureusement il existe plusieurs cas où la démarche est plus ou moins systématique, ce que nous détaillons dans la section suivante. La réponse a parfois à voir avec la question "*doit-on travailler en massique ou en molaire ?*". Ce qui suit est grandement inspiré de l'excellent cours (Levicky 2023, Chap. 9), dont la lecture est conseillée.

3.3 Problèmes sans convection forcée ou naturelle

On se place ici dans un cas où il n'y a ni convection forcée, ni convection naturelle. Le seul mouvement d'ensemble du mélange ne peut résulter que du mouvement diffusif lui-même.

3.3.1 Diffusion équimolaire : $\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B = \mathbf{0}$

C'est le cas 1 dans notre image avec des élèves : pour une molécule qui va à droite, une autre va à gauche. Il n'y a pas de transfert net de matière et il est donc conseillé de travailler en molaire car alors $\mathbf{N}_A = -\mathbf{N}_B$ (et $\mathbf{v}^* = \mathbf{0}$) et on a alors simplement $\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A$.

L'équation de conservation devient alors :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \text{div} (D_{AB} C \mathbf{grad} x_A)$$

En général dans ce genre de problème, C est constant, par exemple parce qu'il s'agit d'un gaz parfait donc $C = p/(\mathcal{R}T)$, et que pression et température sont constantes. Si D_{AB} est environ constant (c'est souvent le cas), il sort de la divergence et on obtient une équation de diffusion standard :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (12)$$

Remarque (voir exercice dans item 5 exemple élèves rouges/verts) : dans ce cas, il y a un transfert net de masse et la vitesse barycentrique massique $\mathbf{v} \neq \mathbf{0}$.

On trouve ce cas souvent pour des réactions à la surface d'un solide, le transfert de matière étant étudié autour du solide (combustion d'une particule de charbon, électrochimie à la surface d'une électrode). On le trouve également pour des mélanges d'espèces dans une enceinte fermée.

3.3.2 Une espèce immobile : $\mathbf{N}_B = \mathbf{0}$ ou $\mathbf{n}_B = \mathbf{0}$

Si $\mathbf{N}_B = \mathbf{0}$, l'équation (11) devient alors :

$$\mathbf{N}_A = -D_{AB} C \frac{\mathbf{grad} x_A}{1 - x_A} \quad (13)$$

Il y a des cas où x_A n'est pas petit (par exemple pour le tube de Stefan ou l'évaporation d'un verre d'alcool). L'équation de conservation de A devient alors (en supposant C constante) :

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \text{div} \left(\frac{\mathbf{grad} x_A}{1 - x_A} \right)$$

Cette équation est « compliquée » dans le cas général car elle est non-linéaire. Mais sa résolution en 1D stationnaire ne pose pas de problème (voir exercice tube de Stefan). Dans ce cas, il y a une vitesse d'ensemble (voir même exercice).

3.3.3 Une espèce très diluée : $x_A \ll 1$ ou $\omega_A \ll 1$

Une hypothèse supplémentaire souvent vérifiée est qu'une des espèces est très peu concentrée : soit $x_A \ll 1$, soit $\omega_A \ll 1$ (ou les deux).

Supposons par exemple $x_A \ll 1$. On a alors $\mathbf{N}_A \simeq \mathbf{J}_A$.

Exercice 6 : démontrez-le

Comme on a aussi dans ce cas $C \simeq C_B \simeq C^{\text{te}}$, on a alors $C \mathbf{grad} x_A \simeq \mathbf{grad}(Cx_A) = \mathbf{grad} C_A$ et donc au final, on trouve à nouveau une simple équation de diffusion (12). C'est un cas très fréquent, par exemple pour un polluant dans l'eau, pour un gaz à l'état de trace dans l'air, ou pour une impureté diffusant dans un solide.

Remarque : ne pas conclure erronément que la forte dilution d'une espèce est incompatible avec la présence de convection. Le fait que $x_A \ll 1$ implique que le phénomène de diffusion n'engendre pas *à lui seul* un mouvement d'ensemble. Mais ce mouvement d'ensemble peut très bien exister par des causes externes, convection forcée ou thermique naturelle.

En résumé :

On devra toujours éliminer $\mathbf{N}_B$ (ou $\mathbf{n}_B$) dans l'équation fondamentale (11). Pour ce faire, on pourra écrire soit :

Hypothèse	Formulation	Réduction Eq. 11	Équation finale
Diffusion équimolaire	$\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B = 0$	$\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A$	$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A$
A très diluée	$x_A \ll 1$	$\mathbf{N}_A \simeq \mathbf{J}_A$	$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A$
B immobile	$\mathbf{N}_B = 0$	$\mathbf{N}_A = \frac{\mathbf{J}_A}{(1 - x_A)}$	$\frac{\partial x_A}{\partial t} = D_{AB} \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{grad} x_A}{1 - x_A} \right)$

3.4 Conditions aux frontières

Comme en thermique, on peut imposer aux frontières :

- soit la concentration C_A ,
- soit le flux normal $\mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n}$,
- soit une combinaison linéaire des deux.

3.4.1 Concentration imposée

La concentration est souvent imposée à travers une condition d'équilibre de l'espèce A à une frontière limitant deux phases où elle est présente (concentration dite « à saturation »). Elle découle en fait d'une égalité des potentiels chimiques de A entre les deux phases. Par exemple :

- On étudie le transfert de vapeur d'eau dans un air humide, la pression partielle de vapeur à la surface de l'eau liquide est imposée égale à la pression de vapeur saturante donc

$$C_{A,\text{frontière}} = p_{\text{sat}}(T)/(\mathcal{R}T).$$

- On étudie le transfert d'un métal dissous dans un liquide (par exemple du plomb). À la surface du solide, la concentration en plomb dissous est égale à la concentration de saturation du plomb dans l'eau :

$$C_{A,\text{frontière}} = C_{\text{sat}}(T)$$

- On étudie le transfert d'un gaz dans un liquide ou un solide. Si p_{A0} est la pression partielle de A dans le mélange gazeux en contact, la concentration en gaz dissous dans le liquide à la frontière est donnée par la loi de Henry :

$$x_{A,\text{frontière}} = \frac{p_{A0}}{H} \quad H \text{ constante de Henry.}$$

Pour un solide, on a une loi similaire (voir exercice blister) :

$$C_{A,\text{frontière}} = Sp_{A0} \quad S \text{ solubilité.}$$

3.4.2 Densité de flux imposée

Il est rare qu'on puisse imposer une densité de flux, sauf dans le cas où la frontière est imperméable à l'espèce A, auquel cas on écrit :

$$\mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} = 0$$

3.4.3 Combinaison concentration / flux

Ce cas intervient essentiellement en présence d'une réaction chimique en surface : dépôt sur une surface solide depuis une atmosphère gazeuse ou liquide, catalyse etc. Soit R_A la vitesse de réaction : comme c'est une réaction en surface, son unité est ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) et non pas ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$) comme dans le cas des réactions homogènes (voir section suivante).

Comme une surface est un milieu de volume nul, elle ne peut pas accumuler de matière. Par conséquent, toute molécule de A arrivant à la surface doit y être consommée. On a donc :

$$\mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} = -R_A \quad \text{X}$$

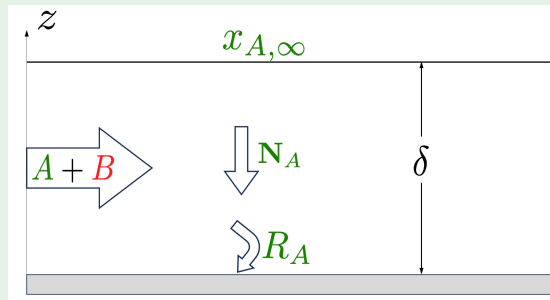
où $\mathbf{n}$ est la normale sortante au solide. Si par exemple A est un réactif et la réaction est d'ordre 1, on aura $R_A = -kC_A = -kCx_A$ et donc :

$$-D_{AB} \nabla x_A \cdot \mathbf{n} = +kx_A \quad (14)$$

Exemple :

Un mélange gazeux contenant une fraction molaire $x_{A\infty}$ circule au dessus d'une plaque solide. L'espèce A réagit en surface avec le solide selon une cinétique :

$$R_{A(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})} = -kC_A$$



Il y a donc une chute de concentration de A lorsqu'on s'approche de la plaque perpendiculairement à l'écoulement. On suppose que :

- pression et température uniformes dans l'écoulement donc $C = C^{\text{te}}$
- l'espèce A est très diluée, donc $x_A \ll 1$ et $\mathbf{N}_A \simeq \mathbf{J}_A$
- à une distance δ de la plaque, la concentration en A n'est pas perturbée par la réaction en surface, donc $x_A(z = \delta) = x_{A\infty}$

Le problème s'écrit donc, en régime permanent :

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0 \quad \text{ou bien} \quad \frac{d^2 x_A}{dz^2} = 0$$

$$D_{AB} \frac{dx_A}{dz}(z = 0) = kx_A(z = 0) \quad (\text{Eq. (14) avec } \mathbf{n} = -\mathbf{e}_z)$$

$$x_A(z = \delta) = x_{A\infty}$$

La dérivée seconde est nulle donc le profil est linéaire et on pose donc $x_A(z) = A(z - \delta) + B$. La condition en δ donne $B = x_{A\infty}$ et celle en 0 devient :

$$D_{AB} A = k(-A\delta + x_{A\infty}) \quad \Rightarrow \quad A = \frac{kx_{A\infty}}{D_{AB} + k\delta}$$

Le profil de concentration s'écrit donc :

$$\begin{aligned} x_A(z) &= \frac{kx_{A\infty}}{D_{AB} + k\delta}(z - \delta) + x_{A\infty} \\ &= x_{A\infty} \frac{D_{AB} + kz}{D_{AB} + k\delta} \end{aligned}$$

On peut ré-écrire cela sous forme adimensionnelle en posant $Da = k\delta/D_{AB}$ (nombre de Damköhler) et $z^* = z/\delta$:

$$\frac{x_A(x)}{x_{A\infty}} = \frac{1 + Da z^*}{1 + Da}$$

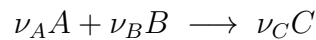
S'il n'y a pas de réaction, on a $Da = 0$ et la concentration est homogène dans l'espace égale à $x_{A\infty}$. La disparition de A par réaction à la paroi entraîne un défaut de A près de cette dernière, qui doit être compensé par la diffusion depuis les zones éloignées. Voir exercice pot catalytique.

3.5 Cas des réactions chimiques homogènes

On présente d'abord les équations de conservation très générales (par exemple en vue de les utiliser dans un code d'éléments finis type COMSOL). On verra dans un second temps des simplifications permettant un traitement analytique de ce genre de problème.

3.5.1 Présentation générale

On rappelle que pour une réaction :



la vitesse de réaction globale est

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{dt}$$

qui relie les taux volumiques de production/ destruction de A, B, C. Les dérivées temporelles ci-dessus sont des dérivées droites parce qu'en cinétique chimique, on suppose les concentrations homogènes dans l'espace (dans un réacteur parfaitement agité). Si on cherche la variation du nombre de moles dans un réacteur de volume V , on écrit alors $dn_A/dt = V dC_A/dt$

Or ici nous parlons justement de systèmes dans lesquels il existe des gradients de concentration. La notation d/dt n'a plus de sens puisque les C_i dépendent aussi des variables spatiales. On remplace donc les dC_i/dt par R_i taux de production/destruction de l'espèce i par unité de volume :

$$v = -\frac{R_A}{\nu_A} = -\frac{R_B}{\nu_B} = \frac{R_C}{\nu_C} \quad (15)$$

Les taux de production volumiques R_i dépendent à priori du temps et de l'espace. La quantité de l'espèce i produite (cette quantité est négative pour un réactif) dans un volume V est donc :

$$\iiint_V R_i dV,$$

ce qui permet de l'inclure dans une équation de conservation type (8) pour obtenir la forme locale (10). Les trois équations de conservation de A, B et C s'écrivent donc :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div } \mathbf{N}_A &= R_A, \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} + \text{div } \mathbf{N}_B &= R_B, \\ \frac{\partial C_C}{\partial t} + \text{div } \mathbf{N}_C &= R_C,\end{aligned}$$

où la densité de flux molaire N_i , $i = A, B, C$, est la somme des densités de flux diffusif et convectif :

$$N_i = -D_i C \mathbf{grad} x_i + C_i \mathbf{v}^*,$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange des trois espèces. C'est ce type d'équation que l'on utilisera dans des calculs numériques.

Rien n'indique que $R_A + R_B + R_C = 0$. Le nombre de moles des produits peut être supérieur ou inférieur au nombre de moles des réactifs.

Exercice 7 : vérifiez-le à partir de Eq. (15)

La conséquence est que si l'on somme les trois équations, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div} (C \mathbf{v}^*) = R_A + R_B + R_C$$

dont le second membre n'est pas nul a priori, parce qu'il peut y avoir création ou destruction du nombre de moles si $\nu_C - \nu_A - \nu_B \neq 0$.

La transposition en massique est immédiate :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \text{div } \mathbf{n}_A &= M_A R_A \\ \frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \text{div } \mathbf{n}_B &= M_B R_B \\ \frac{\partial \rho_C}{\partial t} + \text{div } \mathbf{n}_C &= M_C R_C\end{aligned}$$

où M_i sont les masses molaires des espèces, et les densités de flux massique n_i sont données par :

$$n_i = -D_i \rho \mathbf{grad} \omega_i + \rho_i \mathbf{v}$$

Si on somme ces trois équations, on obtient maintenant :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} (\rho \mathbf{v}) = 0$$

car $M_A R_A + M_B R_B + M_C R_C = 0$.

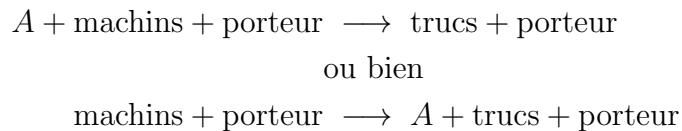
Exercice 8 : pourquoi ? (utilisez à nouveau (15))

Ce n'est rien d'autre que l'équation de conservation de la masse de la mécanique des fluides ! Cela indique que dans un problème d'écoulement réactif, il est en général plus adéquat de travailler en massique. Les équations de Navier-Stokes calculent la masse volumique totale et le champ de vitesse $\mathbf{v}$. Si on a N espèces, il n'y a plus que $N - 1$ équations à résoudre pour $N - 1$ espèces puisque $\sum \rho_i = \rho$. Numériquement, il est conseillé de prendre comme inconnues les fractions massiques des espèces les plus diluées.

3.5.2 Problèmes simples

On suppose déjà qu'il n'y a ni convection forcée, ni naturelle. De plus on suppose que toutes les espèces réactives sont très diluées au sein d'un milieu porteur inerte quant à la réaction considérée. Ce dernier peut être un gaz (souvent de l'air), un liquide (souvent de l'eau) ou un solide.

En général on s'intéresse seulement à l'une des espèces, par exemple parce qu'elle est dangereuse pour l'environnement (voir exercice pollution automobile). Cette espèce peut soit intervenir comme réactif, soit comme produit, les autres réactifs/produits ne nous intéressant pas. On peut schématiser la réaction par :



où la fraction de porteur est proche de 1. L'équation de conservation de A est alors :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \nabla^2 C_A + R_A \quad (16)$$

Le coefficient de diffusion D_{AP} est celui de l'espèce A dans le porteur, car une molécule de A doit se faufiler essentiellement à travers celles de P qui sont omniprésentes, les autres molécules intervenant peu sur la diffusion.

Ensuite, la cinétique est en général donnée par rapport à l'espèce A. Avec un ordre n (supposé souvent nul), on a par exemple $R_A = \pm k C_A^n$, d'où

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \nabla^2 C_A \pm k C_A^n \quad (17)$$

On fait souvent ensuite une hypothèse de mouvement mono-dimensionnel et on obtient par exemple en cartésiennes :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \pm k C_A^n$$

qu'on peut résoudre par exemple avec les transformées de Laplace en milieu infini. On a souvent des cas que l'on peut supposer stationnaires auquel cas la dérivée temporelle disparaît et la résolution est particulièrement simple.

Il est intéressant de comparer les ordres de grandeur des deux membres de droite de (17). On suppose une longueur caractéristique L et un ordre de grandeur C_0 de la concentration C_A (en général donnée par les conditions aux limites ou initiales). On a alors :

$$\frac{\text{Réaction}}{\text{Diffusion}} \sim \frac{kC_0^n}{DC_0/L^2} = \frac{kC_0^{n-1}L^2}{D}$$

Ce nombre adimensionnel est appelé *nombre de Damköhler* et noté Da . Il mesure l'efficacité de la réaction par rapport à celle de diffusion. Pour une réaction d'ordre 1, il est indépendant de la concentration.

4 Calcul des coefficients de diffusion

Comme ces coefficients dépendent des deux espèces en présence, la combinatoire est grande, et on ne peut pas mesurer/tabuler tous les couples possibles. On va voir quelques règles utiles, mais il convient déjà de retenir quelques ordres de grandeurs, selon la phase considérée.

Phase	D_{AB} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Commentaire
Gaz	$5 \cdot 10^{-6} \rightarrow 10^{-4}$	À température et pression ambiante
Liquide — Liquide	$10^{-10} \rightarrow 10^{-9}$	Dépend de la concentration
Liquide — Gaz dissous		
Solide — Gaz	$10^{-15} \rightarrow 10^{-11}$	Dépend de la taille des molécules de gaz
Solide — Solide	$10^{-35} \rightarrow 10^{-19}$	Valeurs très disparates

4.1 Mélange de gaz

La théorie cinétique des gaz est exploitée avec profit pour estimer les coefficients de diffusion. Les premiers calculs remontent à Boltzmann lui-même, mais le pas décisif a été franchi (indépendamment) par Chapman et Enskog dans les années 1916-1917.

Comme il est visible sur les animations, les phénomènes diffusifs dans les gaz résultent des collisions entre molécules, dans notre cas d'espèces différentes. On pressent donc que les paramètres influents vont être :

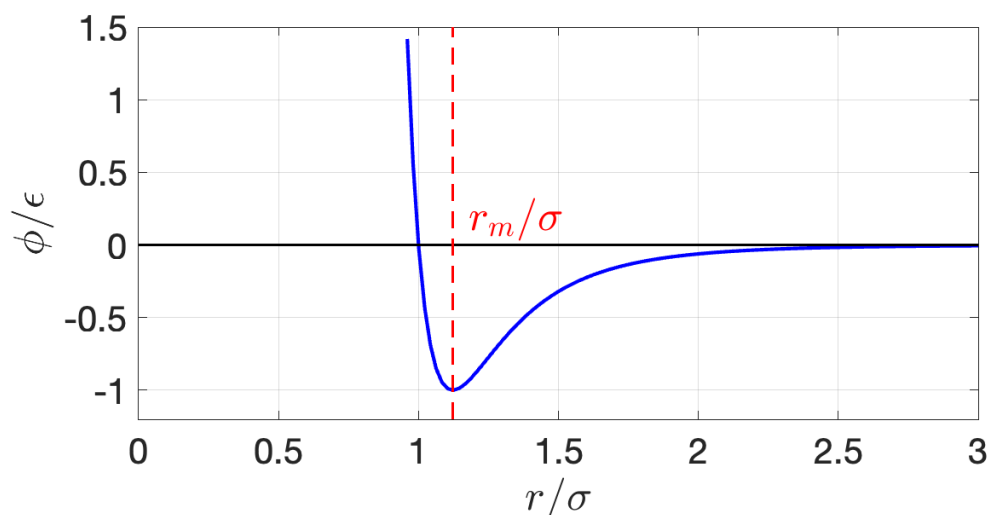
- le diamètre des molécules ²
- leur concentration,
- leurs interactions,

2. avec toutes les réserves qu'il faut faire sur le sens du mot « diamètre » ...

Concernant ces interactions, on peut considérer, en simplifiant à l'extrême, que les molécules sont des sphères « dures » élastiques qui n'interagissent que lors de leur contact. Entre deux collisions, elles ont une trajectoire rectiligne. Cette approche simple « avec les mains », qui capture malgré tout l'essentiel de la formule issue de la théorie de Chapman-Enskog. Le lecteur intéressé pourra se rapporter à l'annexe D (et à l'occasion se remémorer ou apprendre la notion de libre parcours moyen).

Mais la réalité est légèrement différente. Il existe en fait une force entre les molécules, qui est attractive à longue distances et répulsive à courte distance. On représente classiquement cette force par un potentiel dit de *Lennard-Jones*. Pour une espèce pure :

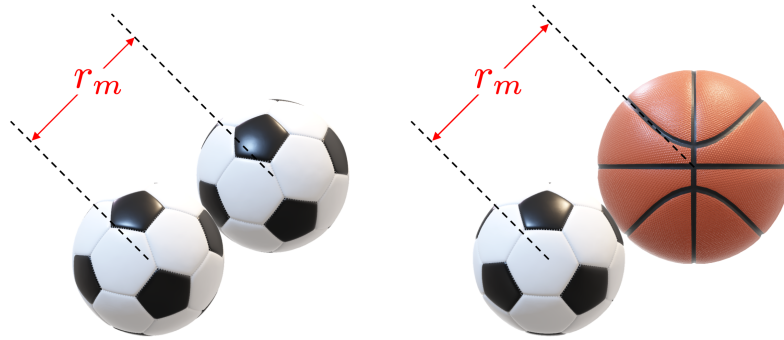
$$\phi = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



Le premier terme représente la répulsion à courte distance, le second l'attraction à longue distance.

- Le potentiel a un minimum pour une valeur $r = r_m$ légèrement supérieure³ à σ . Cette distance correspond à un point d'équilibre stable et σ *représente donc en gros la distance minimale entre les deux molécules, lorsqu'elles sont en contact.*

3. très exactement en $r_m = 2^{1/6} \sigma \simeq 1.122 \sigma \dots$



- ϵ est l'énergie maximum d'attraction entre les molécules.

Les valeurs de σ (en Å) et ϵ/k (en K, k constante de Boltzmann) sont tabulées pour un grand nombre d'espèces (voir annexe B), et peuvent être obtenues sinon à partir du volume molaire au point d'ébullition ou au point critique. Dans le cas de molécules différentes, ce qui est le cas dans ce cours, on utilise :

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad \epsilon = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

La théorie de Chapman-Enskog résoud de façon approximative⁴ l'équation de Boltzmann, en calculant le plus précisément possible la contribution des collisions entre molécules au transport de ces dernières (Bird, Stewart & Lightfoot 1960 ; Chapman & Cowling 1970).

En utilisant le potentiel de Lennard-Jones, la théorie de Chapman-Enskog donne :

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2(\mathcal{R}T)^3}{\pi}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{1}{\mathcal{N}_A p \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (18)$$

La quantité sans dimension Ω_D , appelée « intégrale de collision », est fonction de la température et tabulée en fonction de kT/ϵ_{AB} (voir annexe B).

La formule ci-dessus a l'avantage d'être indépendante du système d'unités, mais elle fait intervenir des constantes universelles et peut conduire à des conversions pénibles.

4. mais malgré tout extrêmement complexe

On pourra utiliser éventuellement :

$$D_{AB} = 1.8583 \cdot 10^{-7} \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{1}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D}}$$

avec :

$$\begin{array}{ll} D_{AB} & \text{m}^2 \text{s}^{-1} \\ T & \text{K} \\ M_i & \text{en g mol}^{-1} \\ p & \text{atm} \\ \sigma_{AB} & \text{\AA} \end{array}$$

L'examen naïf de la formule (18) suggérerait que D_{AB} varie comme $T^{3/2}$, mais c'est faux parce que Ω_D est une fonction de T . Si on connaît une valeur de la diffusivité à T_0 et p_0 donnés, on peut utiliser la loi d'échelle :

$$\frac{D_{AB}(p, T)}{D_{AB}(p_0, T_0)} = \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{\Omega_D(T_0)}{\Omega_D(T)}$$

4.2 En phase liquide

L'estimation des coefficients de diffusion de gaz dissous ou de solutés dans les liquides est beaucoup plus délicate et on cherchera en vain une formule « qui marche à tous les coups ».

Le problème a été abordé par Einstein lui-même en 1905. L'idée est que si on s'intéresse s'intéressant au mouvement d'un "gros objet" A (molécule, fine particule) dans un « bain » de molécules B en mouvement thermique, les collisions produisent en moyenne deux forces sur l'objet :

- d'une part une force moyenne motrice conduisant à la diffusion de A vers les faibles concentration de A.
- d'autre part une force de freinage proportionnelle à la vitesse $\mathbf{F}_{\text{vis}} = -\mathbf{v}_A / \mathcal{M}_{AB}$, où $\mathcal{M}_{AB}$ est la « mobilité » de A dans B.

L'équilibre entre ces deux forces moyennes peut être formulé par exemple à l'aide d'un gradient de potentiel chimique. L'encadré p. 8 montre alors qu'il existe une relation entre coefficient de diffusion et mobilité de la forme $D_{AB} = k_B T \mathcal{M}_{AB}$.

Si on assimile force de frottement $\mathbf{F}_{\text{vis}}$ à la force de trainée exercée sur une sphère solide de rayon r_A , on a alors $1/\mathcal{M}_{AB} = 6\pi\mu r_A$ (voir cours de mécanique des fluides). D'où :

Le coefficient de diffusion d'un soluté de rayon moyen r_A dans un liquide de viscosité μ_B est donné (très approximativement) par la relation de Stokes-Einstein :

$$\frac{D_{AB}}{k_B T} = \frac{1}{6\pi\mu_B r_A}$$

Cette relation ne donne des résultats rigoureux que pour des grosses molécules, environ « sphériques » et de concentration suffisamment faible. Elle ne fonctionne pas dès lors qu'il y a des interactions fortes entre A et B, notamment dans le cas de l'eau qui forme des liaisons hydrogène avec de nombreux solutés organiques. Notons également que le « rayon » des molécules n'est pas forcément pas celui en phase gaz, car la solvation augmente le rayon apparent.

Cela dit, elle suggère que $D_{AB}\mu/T$ est environ constante et suggère donc de chercher des corrélations sous la forme $D_{AB}\mu/T = f(v_1, v_2, \dots)$, où les variables v_i sont des propriétés physiques des espèces (par exemple masses ou volumes molaires, et correction liée aux interactions solvant—soluté).

La plus célèbre⁵ :

Corrélation de Wilke & Chang (1955).

$$D_{AB} = 5.878 \cdot 10^{-17} \frac{\sqrt{\psi M_B} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (19)$$

avec V_A volume molaire du soluté pur liquid au point d'ébullition, M_B masse molaire du solvant, et ψ facteur correctif :

Cas	ψ
Eau	2.6 (ou 2.26 ^a)
CH ₃ OH	1.9
C ₂ H ₅ OH	1.5
Solvant apolaire	1

Toutes les variables sont en unités SI.

^a. conseillé dans une référence plus récente

On trouvera d'autres références dans Wild & Charpentier (1987). Un nombre considérables de coefficients de diffusion dans les liquides ont été répertoriés et compilés récemment par Großmann et al. (2022).

5. convertie en unités SI par votre serviteur...

Exemple :

Diffusivité du cyclohexane (A) dans le benzène (B) à 25 °C (valeur expérimentale $D_{AB} = 2.11 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

- par Stokes-Einstein :

On prend comme diamètre du cyclohexane le diamètre de Lennard-Jones, $\sigma_A = 6.143 \text{ Å}$ (d'après Bird, Stewart & Lightfoot (1960)). La viscosité du benzène à 298 K est $6.13 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ (d'après NIST). La formule de Stokes-Einstein donne alors :

$$D_{AB} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6\pi \times 6.13 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s} \times 6.143 \cdot 10^{-10} \text{ m}/2} = 1.18 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

soit une valeur presque deux fois inférieure à la valeur expérimentale, bien que les molécules considérées soient plutôt « boulesques » et le solvant apolaire...

- par Wilke-Chang :

Volume molaire au point d'ébullition à 298 K, $V_A = 1.0873 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $M_B = 84.16 \text{ g mol}^{-1}$ et $\psi = 1$ pour le benzène. La formule de Wilke & Chang donne alors :

$$D_{AB} = 5.878 \cdot 10^{-17} \times \frac{\sqrt{1 \times 84.16 \cdot 10^{-3}} \times 298 \text{ K}}{6.13 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s} \times (1.0873 \cdot 10^{-4})^{0.6}} = 2.01 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

valeur beaucoup plus proche de la réalité.

4.3 En phase solide

C'est beaucoup plus complexe. La molécule diffusante doit se « frayer » un chemin dans le solide, qui peut être cristallin (ordonné), ou amorphe. Les défauts éventuels présents dans la structure cristalline jouent un rôle.

Par ailleurs, les gaz, en particulier la vapeur d'eau diffusent assez bien de façon générale dans les polymères, qui sont amorphes, mais le coefficient de diffusion est très lié à la structure chimique du polymère.

Le lecteur intéressé pourra consulter l'ouvrage de Welty et al. (2007).

5 Transferts de matière convectifs

5.1 Analogie thermique / matière

En présence d'un champ de vitesse $\mathbf{v}$, donné par les équations de Navier-Stokes, l'équation de conservation d'une espèce A s'écrit, en l'absence de réaction :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{j}_A + \rho_A \mathbf{v}) = 0$$

soit, en utilisant la loi de Fick :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \text{div}(\rho_A \mathbf{v}) = \text{div}(D_{AB} \rho \mathbf{grad} \omega_A)$$

Si ρ et D_{AB} peuvent être environ considérée constante dans le terme de la loi de Fick, alors on obtient :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \text{div}(\rho_A \mathbf{v}) = \text{div}(D_{AB} \mathbf{grad} \rho_A) \quad (20)$$

ou bien sa version molaire, qui est équivalente. Or l'équation de transport de la chaleur s'écrit, sous des hypothèses souvent vérifiées :

$$\frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} + \text{div}(\rho c_p T \mathbf{v}) = \text{div}(\lambda \mathbf{grad} T)$$

et si ρ , c_p sont à peu près constantes, on obtient :

$$\frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} + \text{div}(\rho c_p T \mathbf{v}) = \text{div}(a \mathbf{grad}(\rho c_p T)) \quad (21)$$

où $a = \lambda/(\rho c_p)$ diffusivité thermique. On voit que les deux équations (20) et (21) ont formellement la même structure si on opère les interversions :

$$\begin{array}{ccc} \rho c_p T & \longleftrightarrow & \rho_A \\ (\text{J m}^{-3}) & & (\text{kg m}^{-3}) \\ a & \longleftrightarrow & D_{AB} \\ (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) & & (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \end{array}$$

La première conserve une masse, la seconde une énergie.

X Or les transferts convectifs de chaleur sont résumés dans un coefficient de transfert h pour pouvoir écrire la densité de flux de chaleur totale Φ au niveau d'une surface sous la forme :

$$X \quad \Phi \cdot \mathbf{n} = h(T - T_\infty)$$

qu'on va ré-écrire temporairement sous la forme inusuelle :

$$X \quad \underbrace{\Phi \cdot \mathbf{n}}_{\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}} = \frac{h}{\rho c_p} \underbrace{(\rho c_p T - \rho c_p T_\infty)}_{\text{J m}^{-3}} \quad (22)$$

5 TRANSFERTS DE MATIÈRE CONVECTIFS

On voit l'intérêt de la ré-écriture : il y a des Joule à gauche, il y a des joule à droite ! L'analogie précédente suggère donc qu'on doit pouvoir écrire, pour du transfert de matière :

$$\underbrace{\mathbf{n}_A \cdot \mathbf{n}}_{\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}} = k_m \underbrace{(\rho_A - \rho_{A\infty})}_{\text{kg m}^{-3}} \quad (23)$$

où on a remplacé les **J** de (22) par des **kg** dans (23) ! On note que dans les deux équations, $h/\rho c_p$ et k_m sont forcément homogènes à des vitesses.

Mais on sait aussi que h se calcule via le nombre de Nusselt, adimensionnel :

$$\text{Nu} = \frac{hL}{\lambda} = \frac{(h/\rho c_p)L}{\lambda/\rho c_p} = \frac{(h/\rho c_p)_{(\text{m s}^{-1})} L_{(\text{m})}}{a_{(\text{m}^2 \text{s}^{-1})}}$$

L'analogie suggère donc que pour le transfert de matière, le coefficient k_m sera donné par le nombre adimensionnel :

$$\text{Sh} = \frac{(k_m)_{(\text{m s}^{-1})} L_{(\text{m})}}{D_{AB(\text{m}^2 \text{s}^{-1})}}$$

C'est le *nombre de Sherwood*. Il reste à rappeler que le nombre de Nusselt s'exprime en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Prandtl :

$$\text{Nu} = \frac{(h/\rho c_p)L}{a} = f(\text{Re}, \text{Pr}) \quad \text{où} \quad \text{Pr} = \frac{\nu}{a}$$

par analogie, en transfert de matière, le nombre de Sherwood s'exprimera comme :

$$\text{Sh} = \frac{k_m L}{D_{AB}} = f(\text{Re}, \text{Sc}) \quad \text{où} \quad \text{Sc} = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

où le *nombre de Schmidt* Sc remplace le nombre de Prandtl. Les deux nombres sont des rapports de diffusivités :

$$\text{Pr} = \frac{\text{Viscosité cinématique}}{\text{Diffusivité thermique}} \quad \text{Sc} = \frac{\text{Viscosité cinématique}}{\text{Diffusivité massique}}$$

Il est important de comprendre que toute la structure de l'écoulement (ce qui est compliqué à calculer) est concentrée dans la fonction f . Par conséquent si, pour calculer un coefficient d'échange convectif thermique h , on connaît la fonction f dans une configuration d'écoulement donnée, on peut la transposer au problème de calcul d'un coefficient de convection massique !

Dans un problème de transfert de matière convectif, on peut calculer la densité de flux à la paroi par :

$$\mathbf{n}_A \cdot \mathbf{n} = k_m(\rho_A - \rho_{A\infty}) \quad \text{ou} \quad \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} = k_m(C_A - C_{A\infty})$$

où le coefficient k_m (en m s^{-1}) est le coefficient d'échange de matière convectif. On le calcule à partir du nombre de Sherwood :

$$\text{Sh} = \frac{k_m L}{D_{AB}}$$

Si l'on connaît une corrélation en transfert thermique convectif donnant le Nusselt sous la forme :

$$\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr}),$$

on peut utiliser cette corrélation pour calculer le nombre Sherwood Sh, en remplaçant le nombre de Prandtl $\text{Pr} = \nu/a$ par le nombre de Schmidt $\text{Sc} = \nu/D_{AB}$:

$$\text{Sh} = f(\text{Re}, \text{Sc}).$$

Cette analogie est évidemment très séduisante, puisqu'elle permet de recycler tout un corpus de résultats issus d'expériences de transfert thermique au transfert de matière, sachant qu'une température est toujours plus simple à mesurer qu'une concentration. Elle a pourtant ses limites. Citons Bird, Stewart & Lightfoot (1960) :

It would be very misleading to leave the impression that all mass transfer coefficients can be obtained from the analogous heat transfer coefficient correlations. For mass transfer we encounter a much wider variety of boundary conditions and other ranges of the relevant variables.

Les causes principales sont l'existence d'une réaction chimique en volume, un transfert net de masse provoqué par le transfert de masse diffusifs (Eq. (11)), qui comme vu plus haut n'a pas son équivalent en transfert thermique, l'existence de plusieurs phases liquides...

Il est de plus courant que transfert thermique et de matière interviennent simultanément, notamment en présence d'évaporation ou de condensation (voir exercice nappe d'eau et bulbe humide). Enfin, il existe aussi de la convection naturelle en transfert de matière et cette convection naturelle massique est souvent couplée avec une convection naturelle thermique. C'est le cas dans les problèmes avec évaporation d'eau, un air humide étant toujours plus léger qu'un air sec, par exemple à la surface des lacs, mais aussi dans les tours de refroidissement industrielles qui exploitent ce phénomène pour aspirer l'air sec ambiant à leur base.

5.2 Convection et réaction en surface

On trouve souvent la situation où un écoulement balaye une surface solide afin d'y réaliser un dépôt par réaction chimique : dépôts électrolytiques de métaux, de catalyseurs ou de semi-conducteurs (on parle dans ce cas de CVD = « Chemical Vapor Deposition »). Les réactifs sont contenus dans un mélange gazeux constitué essentiellement d'un gaz porteur inerte (typiquement N_2). Ils ne peuvent réagir que sur la surface solide, mais pour cela ils doivent réussir à l'atteindre et à traverser les autres gaz.

Le problème est similaire à l'exemple proposé dans la section 3.4.3

Exemple :

Une espèce réactive A est contenue à l'état de trace dans un mélange gazeux $A + E + I$, où E représente le ou le(s) autre(s) réactif(s), qui sont en général en excès par rapport à A , et I est un gaz inerte. L'espèce A réagit en surface selon la réaction :



où S est l'espèce chimique solide que l'on veut déposer, et P d'autres produits gazeux. Comme A est le réactif limitant, la réaction est supposée du premier ordre par rapport à A , donc :

$$R_{A(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})} = -k_r(\text{m s}^{-1})C_{A,S(\text{mol m}^{-3})}$$

où $C_{A,S}$ représente la concentration du réactif A à la surface du solide.

Comme expliqué dans la section 3.4.3, on ne peut accumuler du A à la surface, et donc toute molécule de A y arrivant doit y être consommée. Par conséquent :

$$\mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} = -R_A \quad (> 0)$$

où $\mathbf{n}$ est le vecteur normal sortant du fluide / rentrant dans le solide. En exprimant la densité de flux à l'aide du coefficient de transfert convectif k_m , cette relation devient :

$$k_m(C_{A,\infty} - C_{A,S}) = k_r C_{A,S}$$

d'où on déduit :

$$C_{A,S} = \frac{k_m}{k_m + k_r} C_{A,\infty}$$

Si k_m est très grand devant k_r , il n'y a pas de barrière diffusive et $C_{A,S} = C_{A,\infty}$. Hélas pour l'ingénieur, c'est rarement le cas et on a plutôt k_m et k_r du même ordre de grandeur ou bien carrément $k_m \ll k_r$ (la réaction est très rapide comparée à la diffusion). On a alors $C_{A,S} < C_{A,\infty}$, ce qui limite donc la vitesse de réaction. On parle de limite diffusionnelle ou de réaction hétérogène (c.a.d en surface) contrôlée par diffusion.

La quantité R_S de solide S produite (égale à la quantité de A disparue) par unité de temps et de surface est donc ^a :

$$R_S = -R_A = k_r C_{A,S} = \frac{k_m k_r}{k_m + k_r} C_{A,\infty}$$

Si on connaît la masse volumique ρ_S du solide déposé et sa masse molaire M_S , un bilan de S donne la variation de l'épaisseur de la couche déposée :

$$\left. \frac{de_S}{dt} \right|_{(\text{ms}^{-1})} =$$

a. Cette expression vous rappelle-t-elle quelque chose ? Est-ce étonnant ?

A Quelques coefficients de diffusion

D'après Welty et al. (2007).

Table J.1 Binary mass diffusivities in gases[†]

System	T (K)	$D_{AB}P$ (cm ² atm/s)	$D_{AB}P$ (m ² Pa/s)
Air			
Ammonia	273	0.198	2.006
Aniline	298	0.0726	0.735
Benzene	298	0.0962	0.974
Bromine	293	0.091	0.923
Carbon dioxide	273	0.136	1.378
Carbon disulfide	273	0.0883	0.894
Chlorine	273	0.124	1.256
Diphenyl	491	0.160	1.621
Ethyl acetate	273	0.0709	0.718
Ethanol	298	0.132	1.337
Ethyl ether	293	0.0896	0.908
Iodine	298	0.0834	0.845
Methanol	298	0.162	1.641
Mercury	614	0.473	4.791
Naphthalene	298	0.0611	0.619
Nitrobenzene	298	0.0868	0.879
<i>n</i> -Octane	298	0.0602	0.610
Oxygen	273	0.175	1.773
Propyl acetate	315	0.092	0.932
Sulfur dioxide	273	0.122	1.236
Toluene	298	0.0844	0.855
Water	298	0.260	2.634
Ammonia			
Ethylene	293	0.177	1.793
Argon			
Neon	293	0.329	3.333
Carbon dioxide			
Benzene	318	0.0715	0.724
Carbon disulfide	318	0.0715	0.724
Ethyl acetate	319	0.0666	0.675

(continued)

Table J.1 (*Continued*)

System	T (K)	$D_{AB}P(\text{cm}^2 \text{ atm/s})$	$D_{AB}P(\text{m}^2 \text{ Pa/s})$
Ethanol	273	0.0693	0.702
Ethyl ether	273	0.0541	0.548
Hydrogen	273	0.550	5.572
Methane	273	0.153	1.550
Methanol	298.6	0.105	1.064
Nitrogen	298	0.165	1.672
Nitrous oxide	298	0.117	1.185
Propane	298	0.0863	0.874
Water	298	0.164	1.661
Carbon monoxide			
Ethylene	273	0.151	1.530
Hydrogen	273	0.651	6.595
Nitrogen	288	0.192	1.945
Oxygen	273	0.185	1.874
Helium			
Argon	273	0.641	6.493
Benzene	298	0.384	3.890
Ethanol	298	0.494	5.004
Hydrogen	293	1.64	16.613
Neon	293	1.23	12.460
Water	298	0.908	9.198
Hydrogen			
Ammonia	293	0.849	8.600
Argon	293	0.770	7.800
Benzene	273	0.317	3.211
Ethane	273	0.439	4.447
Methane	273	0.625	6.331
Oxygen	273	0.697	7.061
Water	293	0.850	8.611
Nitrogen			
Ammonia	293	0.241	2.441
Ethylene	298	0.163	1.651
Hydrogen	288	0.743	7.527
Iodine	273	0.070	0.709
Oxygen	273	0.181	1.834
Oxygen			
Ammonia	293	0.253	2.563
Benzene	296	0.0939	0.951
Ethylene	293	0.182	1.844

A QUELQUES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Table J.2 Binary mass diffusivities in liquids[†]

Solute <i>A</i>	Solvent <i>B</i>	Temperature (K)	Solute concentration (g mol/L or kg mol/m ³)	Diffusivity (cm ² /s × 10 ⁵ or m ² /s × 10 ⁹)
Chlorine	Water	289	0.12	1.26
Hydrogen	Water	273	9	2.7
chloride			2	1.8
		283	9	3.3
			2.5	2.5
		289	0.5	2.44
Ammonia	Water	278	3.5	1.24
		288	1.0	1.77
Carbon dioxide	Water	283	0	1.46
		293	0	1.77
Sodium	Water	291	0.05	1.26
chloride			0.2	1.21
			1.0	1.24
			3.0	1.36
			5.4	1.54
Methanol	Water	288	0	1.28
Acetic acid	Water	285.5	1.0	0.82
			0.01	0.91
		291	1.0	0.96
Ethanol	Water	283	3.75	0.50
			0.05	0.83
		289	2.0	0.90
<i>n</i> -Butanol	Water	288	0	0.77
Carbon dioxide	Ethanol	290	0	3.2
Chloroform	Ethanol	293	2.0	1.25

[†]R. E. Treybal, *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1955, p. 25.

Table J.3 Binary diffusivities in solids[†]

Solute	Solid	Temperature (K)	Diffusivity (cm ² /s or m ² /s × 10 ⁴)	Diffusivity (ft ² /h)
Helium	Pyrex	293	4.49×10^{-11}	1.74×10^{-10}
		773	2.00×10^{-8}	7.76×10^{-8}
Hydrogen	Nickel	358	1.16×10^{-8}	4.5×10^{-8}
		438	1.05×10^{-7}	4.07×10^{-7}
Bismuth	Lead	293	1.10×10^{-16}	4.27×10^{-16}
Mercury	Lead	293	2.50×10^{-15}	9.7×10^{-15}
Antimony	Silver	293	3.51×10^{-21}	1.36×10^{-20}
Aluminum	Copper	293	1.30×10^{-30}	5.04×10^{-30}
Cadmium	Copper	293	2.71×10^{-15}	1.05×10^{-14}

[†]R. M. Barrer, *Diffusion In and Through Solids*, Macmillan, New York, 1941.

B Données Lennard-Jones

Pour utiliser ces données (d'après Welty et al. 2007) dans le calcul d'un coefficient de diffusion par la théorie de Chapman-Enskog :

1. Relever σ_A/k et σ_B/k pour les deux espèces diffusantes, et calculer $\sigma_{AB}/k = (\sigma_A/k + \sigma_B/k)/2$.
2. Relever ϵ_A/k et ϵ_B/k pour les deux espèces diffusantes, et calculer $\epsilon_{AB}/k = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}/k$.
3. Calculez $kT/\epsilon_{AB} = T/(\epsilon_{AB}/k)$ (avec T en K!) et relever la valeur correspondante de l'intégrale de collision Ω_D dans les tables.

B.1 Paramètres de force ϵ/k et σ

Table K.2 Lennard-Jones force constants calculated from viscosity data[†]

Compound	Formula	ϵ_A/κ , in (K)	σ , in Å
Acetylene	C ₂ H ₂	185	4.221
Air		97	3.617
Argon	A	124	3.418
Arsine	AsH ₃	281	4.06
Benzene	C ₆ H ₆	440	5.270
Bromine	Br ₂	520	4.268
<i>i</i> -Butane	C ₄ H ₁₀	313	5.341
<i>n</i> -Butane	C ₄ H ₁₀	410	4.997
Carbon dioxide	CO ₂	190	3.996
Carbon disulfide	CS ₂	488	4.438
Carbon monoxide	CO	110	3.590
Carbon tetrachloride	CCl ₄	327	5.881
Carbonyl sulfide	COS	335	4.13
Chlorine	Cl ₂	357	4.115
Chloroform	CHCl ₃	327	5.430
Cyanogen	C ₂ N ₂	339	4.38
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	324	6.093
Ethane	C ₂ H ₆	230	4.418
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	391	4.455
Ethylene	C ₂ H ₄	205	4.232
Fluorine	F ₂	112	3.653
Helium	He	10.22	2.576
<i>n</i> -Heptane	C ₇ H ₁₆	282 [‡]	8.88 ³
<i>n</i> -Hexane	C ₆ H ₁₄	413	5.909
Hydrogen	H ₂	33.3	2.968
Hydrogen chloride	HCl	360	3.305

[†] R. C. Reid and T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1958.

[‡] Calculated from virial coefficients.¹

Table K.2 (*continued*)

Compound	Formula	ϵ_A/k , in (K)	σ , in Å
Hydrogen iodide	HI	324	4.123
Iodine	I ₂	550	4.982
Krypton	Kr	190	3.60
Methane	CH ₄	136.5	3.822
Methanol	CH ₃ OH	507	3.585
Methylene chloride	CH ₂ Cl ₂	406	4.759
Methyl chloride	CH ₃ Cl	855	3.375
Mercuric iodide	HgI ₂	691	5.625
Mercury	Hg	851	2.898
Neon	Ne	35.7	2.789
Nitric oxide	NO	119	3.470
Nitrogen	N ₂	91.5	3.681
Nitrous oxide	N ₂ O	220	3.879
<i>n</i> -Nonane	C ₉ H ₂₀	240	8.448
<i>n</i> -Octane	C ₈ H ₁₈	320	7.451
Oxygen	O ₂	113	3.433
<i>n</i> -Pentane	C ₅ H ₁₂	345	5.769
Propane	C ₃ H ₈	254	5.061
Silane	SiH ₄	207.6	4.08
Silicon tetrachloride	SiCl ₄	358	5.08
Sulfur dioxide	SO ₂	252	4.290
Water	H ₂ O	356	2.649
Xenon	Xe	229	4.055

B.2 Intégrale de collision Ω **Table K.1** The collision integrals, Ω_μ and Ω_D based on the Lennard–Jones potential[†]

$\kappa T/\epsilon$	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	Ω_D (for mass diffusivity)	kT/ϵ	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	Ω_D (for mass diffusivity)
			1.75	1.234	1.128
0.30	2.785	2.662	1.80	1.221	1.116
0.35	2.628	2.476	1.85	1.209	1.105
0.40	2.492	2.318	1.90	1.197	1.094
0.45	2.368	2.184	1.95	1.186	1.084
0.50	2.257	2.066	2.00	1.175	1.075
0.55	2.156	1.966	2.10	1.156	1.057
0.60	2.065	1.877	2.20	1.138	1.041
0.65	1.982	1.798	2.30	1.122	1.026
0.70	1.908	1.729	2.40	1.107	1.012
0.75	1.841	1.667	2.50	1.093	0.9996
0.80	1.780	1.612	2.60	1.081	0.9878
0.85	1.725	1.562	2.70	1.069	0.9770
0.90	1.675	1.517	2.80	1.058	0.9672
0.95	1.629	1.476	2.90	1.048	0.9576
1.00	1.587	1.439	3.00	1.039	0.9490
1.05	1.549	1.406	3.10	1.030	0.9406
1.10	1.514	1.375	3.20	1.022	0.9328
1.15	1.482	1.346	3.30	1.014	0.9256
1.20	1.452	1.320	3.40	1.007	0.9186
1.25	1.424	1.296	3.50	0.9999	0.9120
1.30	1.399	1.273	3.60	0.9932	0.9058
1.35	1.375	1.253	3.70	0.9870	0.8998
1.40	1.353	1.233	3.80	0.9811	0.8942
1.45	1.333	1.215	3.90	0.9755	0.8888
1.50	1.314	1.198	4.00	0.9700	0.8836
1.55	1.296	1.182	4.10	0.9649	0.8788
1.60	1.279	1.167	4.20	0.9600	0.8740
1.65	1.264	1.153	4.30	0.9553	0.8694

(continued)

Table K.1 (*continued*)

kT/ϵ	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	Ω_D (for mass diffusivity)	kT/ϵ	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	Ω_D (for mass diffusivity)
1.70	1.248	1.140	4.40	0.9507	0.8652
4.50	0.9464	0.8610	10.0	0.8242	0.7424
4.60	0.9422	0.8568	20.0	0.7432	0.6640
4.70	0.9382	0.8530	30.0	0.7005	0.6232
4.80	0.9343	0.8492	40.0	0.6718	0.5960
4.90	0.9305	0.8456	50.0	0.6504	0.5756
5.0	0.9269	0.8422	60.0	0.6335	0.5596
6.0	0.8963	0.8124	70.0	0.6194	0.5464
7.0	0.8727	0.7896	80.0	0.6076	0.5352
8.0	0.8538	0.7712	90.0	0.5973	0.5256

C Théorie cinétique des gaz

Les animations montrent comment l'on peut voir un gaz comme un ensemble de sphères dures subissant des collisions élastiques. Cette idée permet d'obtenir de nombreuses grandeurs caractéristiques “avec les mains”, avec des mathématiques très minimales. On pourra trouver ce genre de raisonnement très élégamment exposé dans l'ouvrage de Cowling (1960), dont cette annexe est inspirée.

La théorie rigoureuse est bien plus complexe et repose sur l'équation de Boltzmann. Après un traitement adéquat, on retrouve les équations de conservation de la mécanique des fluides, mettant en jeu tous les phénomènes diffusifs, y compris les transferts « croisés » (par exemple flux de matière engendré par un gradient de température) Le lecteur intéressé par un simple aperçu du cheminement pourra lire la remarquable annexe D de l'ouvrage de référence Bird, Stewart & Lightfoot (1960).

On commence par s'intéresser à quelques questions simples :

- Quelle est la vitesse moyenne des molécules ?
- Quelle est la fréquence des collisions entre molécules (identiques ou différentes) ?
- Quelle est la distance parcourue en moyenne par une molécule entre deux collisions ? C'est le *libre parcours moyen*.

On notera :

n	nombre de molécules par unité de volume (une concentration de molécules)
m	masse d'une molécule
r	rayon d'une molécule
d	diamètre d'une molécule
k	constante de Boltzmann
$\bar{c}$	vitesse moyenne des molécules
ℓ	libre parcours moyen

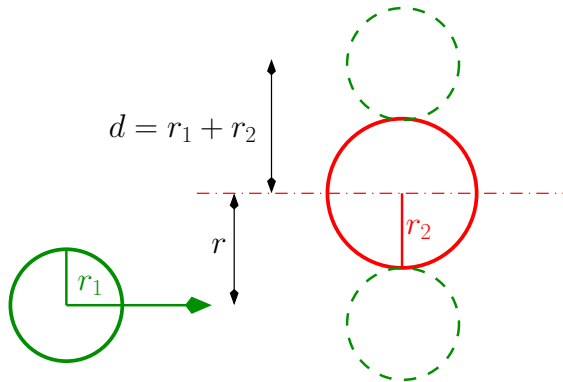
Pour faire le lien avec l'échelle macroscopique grâce au nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A$, on rappelle que $C = n/\mathcal{N}_A$, où C est la concentration, $M = m\mathcal{N}_A$, où M est la masse molaire, et la constante des gaz parfaits est $\mathcal{R} = k\mathcal{N}_A$. Si besoin est, on ajoutera des indices pour distinguer deux molécules de type différent.

La vitesse des molécules est très élevée. Elle est reliée à la température en K par :

$$\frac{1}{2}m\bar{c}^2 = \frac{3}{2}kT$$

Elle varie donc en $\sqrt{T}$ et est d'autant plus grande que la masse est petite. Elle est du même ordre de grandeur que la vitesse du son dans le gaz.

Considérons maintenant un flux de molécules de rayon r_1 circulant de la gauche vers la droite et regardons à quelle fréquence elles percutent des molécules de rayon r_2 . En l'absence d'interaction attractive ou répulsive, on voit que la collision aura lieu si la distance r entre leurs centres dans le plan perpendiculaire au mouvement est inférieure à $b = r_1 + r_2$ (appelé paramètre d'impact).

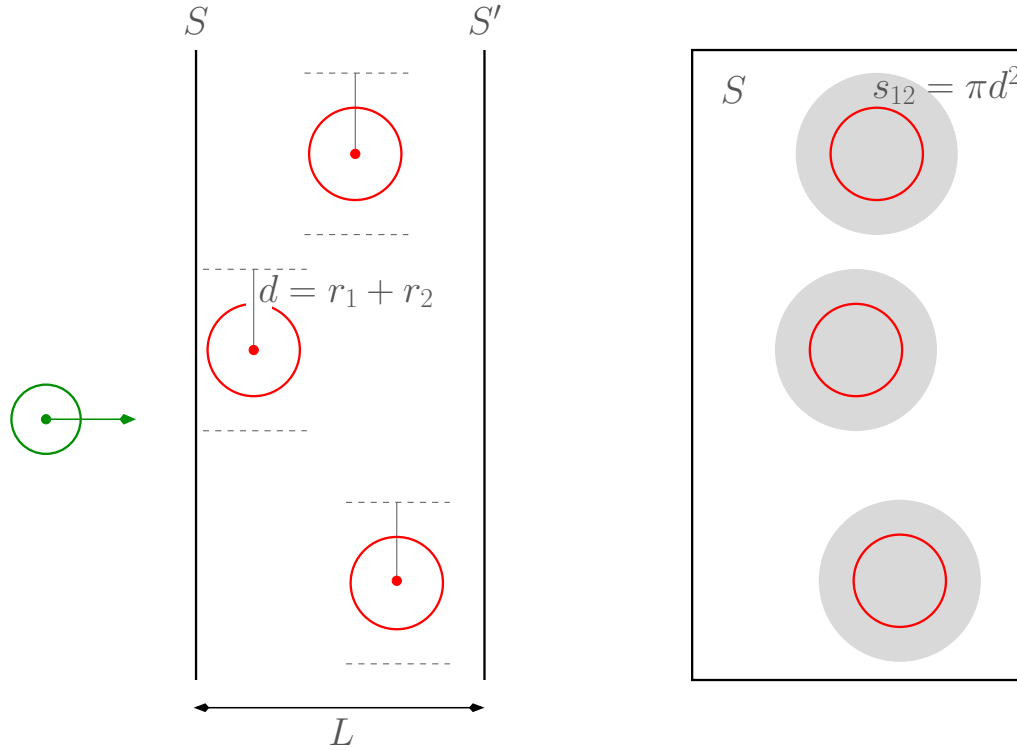


La molécule 1 percute donc la 2 si son centre est dans le cylindre centré sur le centre de 2 et de section :

$$s_{12} = \pi b^2 = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad (24)$$

grandeur appelée *section de collision*⁶. Considérons deux sections perpendiculaires au mouvement S et S' , distantes de L .

6. On trouvera souvent la notation σ pour cette dernière... Nous l'évitons ici car cette lettre désigne aussi classiquement les diamètres de molécules dans le potentiel de Lennard-Jones (voir plus loin), malheureux hasard qui a troublé des générations d'étudiants...



La particule verte entrera en collision avec une rouge si elle est dans l'un des cylindres de section s_{12} entourant les molécules rouges (en grisé sur le dessin). La probabilité p_1 de collision entre la molécule verte et une rouge est donc le rapport des aires $N_2 s_{12}/S$ où N_2 est le nombre de molécules rouges dans le volume SL , soit $N_2 = n_2 SL$. La probabilité est donc :

$$p = \frac{n_2 SL s_{12}}{S} = n_2 s_{12} L$$

Or le nombre de boules vertes franchissant S par unité de temps est $n_1 \bar{c}_1 S$, donc le nombre de collisions par unité de temps est :

$$\dot{\mathcal{N}}_{\text{coll}} = n_2 s_{12} L \times n_1 \bar{c}_1 S$$

soit une nombre de collision par unité de temps et par unité de volume $V = SL$ égal à :

$$\dot{n}_{\text{coll}} = \frac{\dot{\mathcal{N}}_{\text{coll}}}{V} = s_{12} n_1 n_2 \bar{c}_1 = \pi (r_1 + r_2)^2 n_1 n_2 \bar{c}_1 \quad (25)$$

Dans un volume V , on a donc $\dot{n}_{\text{coll}} V$ collisions 1—2 par unité de temps et il y a $n_1 V$ molécules 1. Une molécule 1 en particulier subit donc $\dot{n}_{\text{coll}} V / (n_1 V) = \dot{n}_{\text{coll}} / n_1$ collisions par unité de temps. Le temps moyen entre deux collisions 1—2 est donc l'inverse de cette fréquence, soit :

$$\tau_{12} = \frac{n_1}{\dot{n}_{\text{coll}}} = \frac{1}{s_{12} n_2 \bar{c}_1}$$

En fait, dans le raisonnement précédent, on a supposé les molécules rouges comme étant des “cibles” immobiles. Ce n'est pas le cas dans un mélange gazeux et le

résultat doit être inchangé si l'on intervertit les molécules 1 et 2. Une généralisation empirique (justifiée par la théorie rigoureuse) consiste à remplacer $\bar{c}_1$ par $\sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}$:

$$\tau_{12} = \frac{1}{s_{12} n_2 \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}} \quad (26)$$

Pendant ce temps, une molécule de type 1 parcourt une distance $\ell_1 = \bar{c}_1 \tau_{12}$, d'où le libre parcours moyen d'une molécule 1 entre deux chocs avec une molécule 2 :

$$\ell_{12} = \frac{1}{s_{12} n_2} \frac{\bar{c}_1}{\sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}} = \frac{1}{s_{12} n_2} \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}} \quad (27)$$

ou la seconde égalité découle du fait que les deux espèces sont à la même température, donc $m_1 \bar{c}_1^2 = m_2 \bar{c}_2^2$.

Si les deux espèces sont les mêmes (pour un gaz mono-constituant), le libre parcours moyen s'écrit simplement :

$$\ell = \frac{1}{ns\sqrt{2}} \quad \text{avec} \quad s = 4\pi r^2 = \pi d^2 \quad (28)$$

On peut voir que pour des gaz peu denses, ce libre parcours moyen est très grand devant le rayon des molécules. En effet, on a :

$$\frac{r}{\ell} = 4\sqrt{2}\pi r^3 n = 3\sqrt{2} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 n \right)$$

Le terme entre parenthèses représente la fraction volumique occupée par les molécules, et est donc très petite.

Tous les coefficients de diffusion d'un gaz (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), à savoir diffusivité thermique $\alpha = \lambda/(\rho c_p)$ pour la diffusion de la chaleur, viscosité cinématique $\nu = \mu/\rho$ pour la quantité de mouvement, ou bien le coefficient de diffusion de matière D_{12} , *peuvent être obtenus dimensionnellement à partir du libre parcours moyen ℓ* . En effet, pour construire une grandeur de dimension $L^2 T^{-1}$ les seules grandeurs caractéristiques dont on dispose sont :

- une longueur caractéristique ℓ (ou ℓ_i),
- une vitesse caractéristique $\bar{c}$ (ou $\bar{c}_i$)

On voit donc que dimensionnellement, les coefficients de diffusion sont forcément proportionnels au produit $\bar{c}\ell$. Physiquement, cela vient du fait que la diffusion correspond à un transport de chaleur, de quantité de mouvement ou de matière par le mouvement thermique des molécules, donc avec une vitesse de l'ordre de $\bar{c}$, sur une distance de l'ordre de ℓ .

En particulier, la viscosité cinématique et la diffusivité thermique s'écrivent approximativement :

$$\nu, \alpha = \frac{1}{3} \bar{c} \ell = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\bar{c}}{ns} \quad (29)$$

où la constante vaut $1/3$ provient d'un raisonnement simplifié. En utilisant les résultats précédents, on trouve donc, en exprimant la vitesse moyenne⁷ par $\bar{c} = \sqrt{8kT/(\pi m)}$ et le libre parcours moyen par l'expression trouvée précédemment :

$$\nu, \alpha = \frac{1}{3} \bar{c} \ell = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \times \frac{1}{\sqrt{2} n s} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \frac{1}{n s} \quad (30)$$

En remarquant que la masse volumique $\rho = mn$, on obtient finalement :

$$\nu, \alpha = \frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{\pi k T m}}{s \rho}$$

d'où la conductivité thermique et la viscosité dynamique :

$$\mu = \frac{\lambda}{c_p} = \frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{\pi k T m}}{s}$$

Ces résultats approximatifs prédiraient un nombre de Prandtl égal à 1. Ce dernier est bien proche de l'unité pour un gaz mais pas exactement, et la théorie complète fournit des coefficients différents pour les deux grandeurs.

Pour le coefficient de diffusion, c'est un peu plus compliqué, mais similaire. Par analogie, on pourrait penser remplacer $\bar{c} \ell$ par :

$$\frac{1}{2} (\bar{c}_1 l_{12} + \bar{c}_2 l_{21})$$

dans l'équation (29). Mais le résultat serait alors indépendant de la composition du mélange, ce qui paraît contre-intuitif. Un raisonnement plus poussé en présence d'un gradient de concentration⁸ montre qu'il faut pondérer les produits $\bar{c} \ell$ de la façon suivante :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{c}_1 l_{12} + \frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{c}_2 l_{21} \right)$$

et donc, en introduisant le préfacteur $\frac{1}{3}$ comme précédemment, l'expression du coefficient de diffusion généralisant (29) est :

$$\frac{1}{3} \frac{n_2 \bar{c}_1 l_{12} + n_1 \bar{c}_2 l_{21}}{2(n_1 + n_2)}$$

On remarque que les libres parcours moyens vérifient :

$$\frac{n_2 \ell_{12}}{\bar{c}_1} = \frac{n_1 \ell_{21}}{\bar{c}_2} = \frac{1}{s_{12} \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}}$$

et donc en posant $n = n_1 + n_2$ concentration moléculaire totale :

$$D_{12} = \frac{1}{6} \frac{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}{n s_{12} \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}} = \frac{1}{6} \frac{\sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}}{n s_{12}} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\sqrt{(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)/2}}{n s_{12}}$$

7. On pourrait penser prendre $\bar{c} = \sqrt{3kT}$, déduit de la définition de la température, plutôt que $\bar{c} = \sqrt{8kT/(\pi m)}$. Cette dernière est la moyenne de la norme des vitesses des molécules $\langle \|\mathbf{c}\| \rangle$, tandis que la première est la moyenne quadratique $\sqrt{\langle c^2 \rangle}$. Cela ne change pas fondamentalement le résultat ($8/\pi = 2.55$ au lieu de 3)

8. On pourra trouver le raisonnement dans Cowling (1960)

où la dernière écriture montre qu'on retrouve une forme similaire aux autres coefficients de diffusion (29), à condition de remplacer la vitesse $\bar{c}$ par la moyenne quadratique $\frac{1}{2}\sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}$ et $s = \pi d^2$ par $\pi(r_1 + r_2)^2$.

Donc au final, en utilisant les expressions des vitesses $\bar{c}_i = \sqrt{8kT/\pi m_i}$:

$$D_{12} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{kT}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \frac{1}{ns_{12}} \quad \text{où} \quad s_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad (31)$$

qui est bien la même expression que (30) en remplaçant $1/m$ par la moyenne harmonique $\frac{1}{2}(1/m_1 + 1/m_2)$.

Revenons à l'échelle macroscopique en utilisant le nombre d'Avogadro : $k = R/\mathcal{N}_A$, $m_i = M_i/\mathcal{N}_A$ et $n = C\mathcal{N}_A$, et les notations usuelles A et B pour les deux constituants. En ré-arrangeant le résultat, on obtiendrait alors :

$$D_{AB} = \frac{1}{3\pi} \sqrt{\frac{2\mathcal{R}T}{\pi}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{1}{\mathcal{N}_A d_{AB}^2 C} \quad (32)$$

Si le gaz peut être supposé parfait, on a alors $C = p/\mathcal{R}T$ et l'expression devient :

$$D_{AB} = \frac{1}{3\pi} \sqrt{\frac{2 (\mathcal{R}T)^{3/2}}{\pi p}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{1}{\mathcal{N}_A d_{AB}^2}$$

Ce résultat, en gros confirmé par la théorie de Chapman-Enskog, est intéressant car il montre que le coefficient de diffusion varie en $T^{3/2}/p$, ce qui permet de déduire le coefficient de diffusion à différentes pressions et températures à partir d'une donnée de référence.

D À propos de l'hypothèse $x_A \ll 1$

On veut montrer qu'en l'absence de convection externe et si $x_A \ll 1$, alors, dans les expressions

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_A &= \mathbf{J}_A + x_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) \\ &= \mathbf{J}_A + C_A \mathbf{v}^* \end{aligned}$$

le second terme du membre de droite est négligeable.

Il convient d'abord de bien interpréter ce que veut dire « *en l'absence de convection externe* » : les deux espèces ne font que diffuser l'une à travers l'autre et leurs mouvements individuels sont donc opposés. Raisonnons sur l'axe $\mathbf{e}_x$ du gradient de concentration (Fig. 1) et prenons pour fixer les idées $\mathbf{N}_A \cdot \mathbf{e}_x > 0$ et $\mathbf{N}_B \cdot \mathbf{e}_x < 0$, donc aussi $\mathbf{v}_A \cdot \mathbf{e}_x > 0$ et $\mathbf{v}_B \cdot \mathbf{e}_x < 0$.

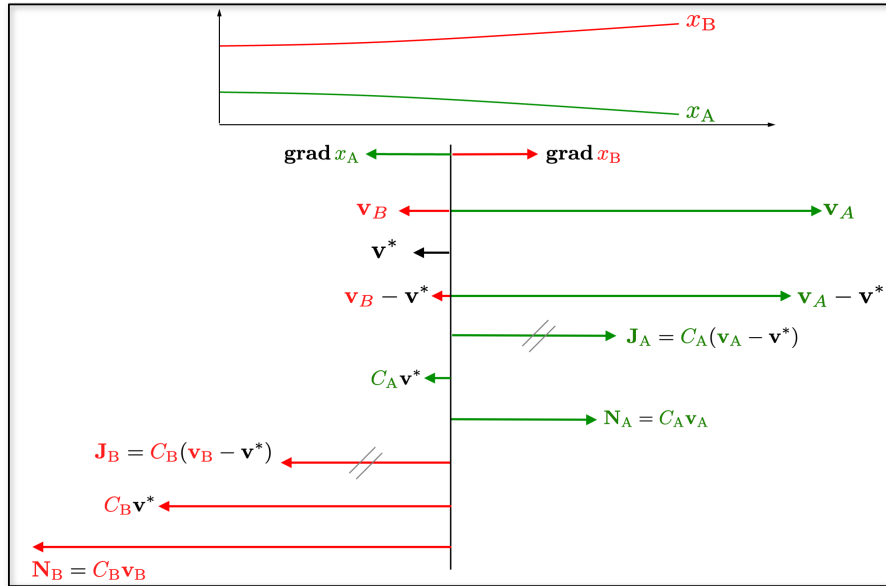


FIGURE 1 – Schématisation des vitesses et des flux dans l'hypothèse $x_A \ll 1$. Dans cet exemple il y a plus de A à gauche de la figure.

Supposons $x_A \ll 1$ et montrons qu'alors on a forcément $\|\mathbf{v}_B\| \ll \|\mathbf{v}_A\|$. De la définition de $\mathbf{v}^*$, on peut tirer :

$$\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^* = x_B(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) \quad (33)$$

$$\mathbf{v}_B - \mathbf{v}^* = x_A(\mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A) \quad (34)$$

Remarquons au passage que si on avait de la convection externe et une diffusion négligeable, alors on aurait en gros $\mathbf{v}_A = \mathbf{v}_B = \mathbf{v}^*$ (toutes les molécules sont emmenées par le même écoulement)⁹

D'après la définition du flux diffusif :

$$\mathbf{J}_A = C_A(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^*) = -D_{AB}C \mathbf{grad} x_A$$

soit, d'après l'identité (33) :

$$\mathcal{C} x_A x_B (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) = -D_{AB} \mathcal{C} \mathbf{grad} x_A$$

d'où :

$$\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B = -D_{AB} \frac{\mathbf{grad} x_A}{x_A(1 - x_A)} \quad (35)$$

On a supposé une situation où A diffusait vers la droite, donc $\mathbf{grad} x_A \cdot \mathbf{e}_x < 0$. L'expression précédente montre que si $x_A \ll 1$ alors la diffusion donne un vecteur $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$ très grand vers la droite, ce qui signifie que $\|\mathbf{v}_A\| \gg \|\mathbf{v}_B\|$. La figure 1 illustre ce résultat et les suivants.

9. Une image mentale : malgré les déplacements épisodiques des passagers dans un train pour aller au wagon-bar ou se dégourdir les jambes, ils se déplacent en gros tous à la vitesse du train.

Examinons maintenant les ordres de grandeur respectifs des flux diffusifs et convectifs. Ils s'écrivent respectivement, en utilisant (34) et (33) :

$$\begin{aligned} \text{convectif :} & \quad C_A \mathbf{v}^* = C_A (\mathbf{v}_B + x_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B)) \\ \text{diffusif :} & \quad C_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^*) = C_A x_B (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) \end{aligned}$$

En utilisant le fait que $\mathbf{v}_B$ est vers la gauche et $\mathbf{v}_A$ et $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$ vers la droite (voir le précédent schéma), on a $\mathbf{v}_B = -\|\mathbf{v}_B\| \mathbf{e}_x$ et $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B = (\|\mathbf{v}_A\| + \|\mathbf{v}_B\|) \mathbf{e}_x$. Le rapport des projections sur x des deux flux ci-dessus est donc :

$$\frac{\text{convectif}}{\text{diffusif}} = \frac{-\|\mathbf{v}_B\| + x_A(\|\mathbf{v}_A\| + \|\mathbf{v}_B\|)}{x_B(\|\mathbf{v}_A\| + \|\mathbf{v}_B\|)} = \frac{-\|\mathbf{v}_B\|}{x_B(\|\mathbf{v}_A\| + \|\mathbf{v}_B\|)} + \frac{x_A}{x_B}$$

Le second terme est clairement $\ll 1$. Le premier aussi parce que comme vu plus haut, $\|\mathbf{v}_B\| \ll \|\mathbf{v}_A\|$ et on a de plus $x_B \simeq 1$.

Conclusion on a bien $\|C_A \mathbf{v}^*\| \ll \|\mathbf{J}_A\|$ et par conséquent on a bien $\mathbf{N}_A \simeq \mathbf{J}_A$ CQFD.

Interprétons physiquement les résultats précédents. Imaginons¹⁰ deux réservoirs initialement séparés remplis chacun de 10000 particules. À droite que du B, à gauche on a remplacé 100 molécules de B par 100 molécules de A. On a bien $x_A \ll 1$ et ce sera le cas lorsqu'on enlèvera la cloison. Pour arriver à l'équilibre :

- Il faut emmener 50 molécules de A de gauche à droite et leur faire franchir une certaine distance Δx pendant Δt . La vitesse moyenne de A est donc de l'ordre de $50(\Delta x/\Delta t)/100$.
- Pour leur faire de la place, pendant le même temps, il faut emmener 50 molécules de B sur Δx de droite à gauche. La vitesse moyenne de B est de l'ordre de $50(\Delta x/\Delta t)/10000$, donc on voit que $v_B \simeq v_A/100 \ll v_A$.

Remarques :

- Comme en témoigne le schéma, si on peut affirmer que le flux convectif de A est négligeable devant le flux diffusif, il n'en est pas de même pour B. Le flux convectif de B est conséquent parce que même si $\mathbf{v}^*$ est petit, C_B est grand.
- Ré-examinons la définition de $\mathbf{v}^*$. Sur le schéma on l'a orienté vers la gauche mais est-ce bien vrai ? Tout ce qu'on sait, puisque c'est un barycentre, c'est que le vecteur $\mathbf{v}^*$ est quelque part entre $\mathbf{v}_B$ (qui l'emmène vers la gauche) et $\mathbf{v}_A$ (qui l'emmène vers la droite). Et on a

$$\mathbf{v}^* = \underbrace{x_A}_{\text{petit}} \underbrace{\mathbf{v}_A}_{\text{grand}} + \underbrace{x_B}_{\simeq 1} \underbrace{\mathbf{v}_B}_{\text{petit}}$$

Rien n'empêche donc a priori que $\mathbf{v}^*$ soit orienté vers la droite, en particulier si $\mathbf{v}_A$ est très grand. Examinons cela en écrivant le flux diffusif pour B, d'une part via sa définition, et d'autre part par la loi de Fick :

$$\mathcal{C} x_B (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}^*) = -D_{AB} \mathcal{C} \text{grad } x_B$$

10. Exemple emprunté à l'excellent cours de Levicky 2023

et donc :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}^* &= \mathbf{v}_B + D_{AB} \frac{\mathbf{grad} x_B}{x_B} \\ &= \mathbf{v}_B + D_{AB} \mathbf{grad}(\ln x_B) \\ &\simeq \mathbf{v}_B - D_{AB} \mathbf{grad} x_A \quad \text{car} \quad \ln x_B = \ln(1 - x_A) \simeq -x_A\end{aligned}$$

Le premier terme $\mathbf{v}_B$ est vers la gauche et le second est vers la droite et ramène donc $\mathbf{v}^*$ vers la droite. Son amplitude dépend du gradient et du coefficient de diffusion et rien n'empêche donc que $\mathbf{v}^* \cdot \mathbf{e}_x > 0$. Le lecteur curieux pourra reprendre le graphe précédent dans ce cas.

La présente remarque a une conséquence importante dans le traitement de ce problème. De par la définition de $\mathbf{v}^* = x_A \mathbf{v}_A + x_B \mathbf{v}_B$, on pourrait être tenté d'écrire que $\mathbf{v}^* \simeq \mathbf{v}_B$ au prétexte que $x_A \ll 1$, en oubliant un peu vite que $\mathbf{v}_A$ est grand. Comme on vient de le voir ce n'est pas forcément vrai et les deux vecteurs n'ont pas même forcément le même sens. C'est pourquoi nous nous sommes interdit ce genre de raccourci dans la démonstration ci-dessus, et que nous n'avons manipulé que la différence $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$.

- Le lecteur sceptique aura pu tiquer dans le raisonnement fait sur l'équation (35) : il n'y a aucune approximation, et cette équation doit être toujours vraie, y compris en présence de convection externe. Or dans ce dernier cas, on a $\mathbf{v}_A \simeq \mathbf{v}_B \simeq \mathbf{v}^*$. Il apparaît alors le paradoxe suivant :
 - Si A est dilué, le membre de droite de l'équation (35) est très grand.
 - S'il y a convection externe le membre de gauche de (35) est quasiment nul.

Ce raisonnement montre bien le danger des arguments du type « est très grand » ou « est quasiment nul », lorsqu'on les applique à des grandeurs dimensionnelles. En fait les deux propositions ci-dessus sont vraies. Par exemple 100 est très grand et dans $10100 - 10000$, les deux termes sont très grands et presque égaux. De même les deux vitesses $\mathbf{v}_A$ et $\mathbf{v}_B$ sont presque égales et très grandes, à un terme de diffusion près, qui leur est bien inférieur.

(Optionnel) Une relation complémentaire

En décomposant la fonction rationnelle en éléments simples dans (35) :

$$\frac{1}{x_A(1 - x_A)} = \frac{1}{x_A} + \frac{1}{1 - x_A}$$

on peut ré-écrire l'expression précédente sous la forme

$$\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B = D_{AB} \mathbf{grad} [\ln(1 - x_A) - \ln x_A] = D_{AB} \mathbf{grad} \left(\ln \frac{x_B}{x_A} \right)$$

qui présente une belle symétrie. On voit ici encore que si $x_A \ll 1$, alors $-\ln x_A \rightarrow +\infty$.

Références

- BIRD, R. B., W. E. STEWART & E. N. LIGHTFOOT (1960). *Transport phenomena*. John Wiley et sons.
- CHAPMAN, S. & T. G. COWLING (1970). *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press.
- COWLING, T. G. (1960). *Molecules in Motion*. Harper torchbooks. The science library. Harper.
- GROSSMANN, O., D. BELLAIRE, N. HAYER, F. JIRASEK & H. HASSE (2022). “Database for liquid phase diffusion coefficients at infinite dilution at 298 K and matrix completion methods for their prediction”. In : *Digital Discovery* 1.6, p. 886-897. URL : <https://www.rsc.org/suppdata/d2/dd/d2dd00073c/d2dd00073c1.xlsx>.
- LEVICKY, R. (2023). *Course CBE-UY 6333 (Graduate Transport)*. New-York : NYU, Tandon School of Engineering. URL : <https://research.engineering.nyu.edu/~rlevicky/CBE6333.htm>.
- WELTY, J., C. E. WICKS, R. E. WILSON & G. L. RORRER (2007). *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. 5^e éd. John Wiley & Sons. ISBN : 978-0470128688.
- WILD, G. & J.-C. CHARPENTIER (1987). “Diffusivité des gaz dans les liquides”. In : *Techniques de l'ingénieur*. Archives. Chap. P615.
- WILKE, C. R. & P. CHANG (1955). “Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions”. In : *AIChE journal* 1.2, p. 264-270.