

# TRANSFERTS DE MASSE ET DE CHALEUR COUPLES

## Définitions et phénoménologie

Hervé Lemonnier

DTN/SE2T, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble Cedex 9

Tél. 04 38 78 45 40, *herve.lemonnier@cea.fr*

<http://herve.lemonnier.sci.free.fr/TMC/TMC.htm>

Phelma, 2010-2011

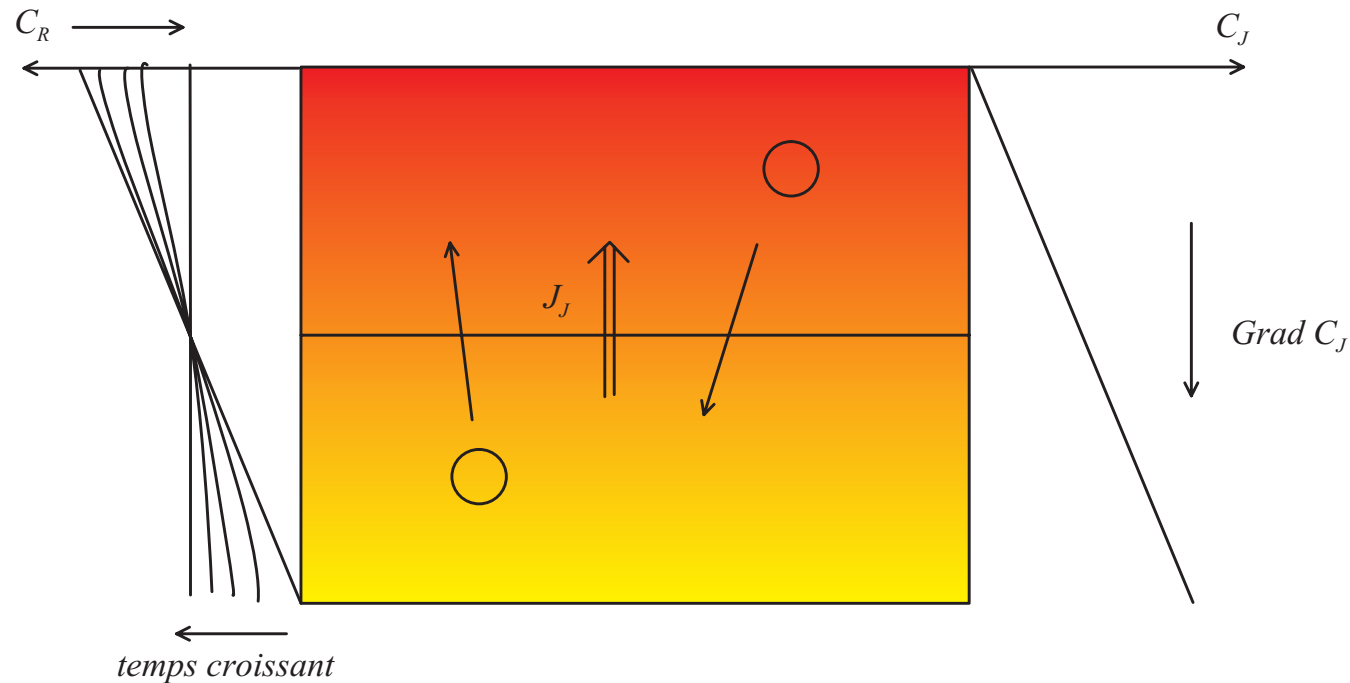
# TRANSFERT DE MASSE

- Occurrence industrielle, origine moléculaire, grandeurs physiques, approche phénoménologique de la loi de Fick.
- Modélisation, le modèle à 1 fluide : bilans de masse, de matière, qdm et d'énergie pour le mélange.
- Fermeture des équations locales : second principe et sources d'entropie. Couplage énergie et matière.
- Conditions d'équilibre thermodynamique, Effets Soret et Dufour
- Analogies transfert de quantité de mouvement, de chaleur et de masse
- Transfert de masse convectif. Coefficient de transfert de masse, les nombres sans dimension.

# OCCURRENCE INDUSTRIELLE

- Traitement des eaux, dépollution, décontamination
- Génie chimique, absorption, avec/sans réaction chimique
- Séparation isotopique
- Combustion : flamme prémélangée, flamme de diffusion
- Condensation de mélanges de vapeurs/gaz (ébullition, évaporation)
- Gaz - Liquide - Solide

# ORIGINE MOLÉCULAIRE DU TRANSFERT DE MASSE



- Distribution non uniforme
- Tend vers l'uniformisation
- Repos en moyenne
- Agitation moléculaire

- Autant de déplacements vers le haut et le bas
- Transport net Rouge vers le bas
- Transport net Jaune vers le haut
- Transport opposé au gradient :  
 $\mathbf{J}_J \propto -\nabla C_J$

# PARAMÈTRES DE COMPOSITION

- Mécanique : masse (kg).
- Chimie : quantité de matière (mol).
- Définition : quantité de matière correspondant à  $\mathcal{N} = 6,022 \cdot 10^{23}$  atomes/molécules.
- Masse et quantité de matière sont toujours proportionnelles.
- Paramètres massiques et molaires.
- On préfère les unités massiques en mécanique.

# UNITÉS MASSIQUES

- Concentration massique  $\equiv$  masse volumique de l'espèce R,

$$\rho_R \triangleq \frac{\text{Masse}(R)}{V}$$

- Masse volumique,

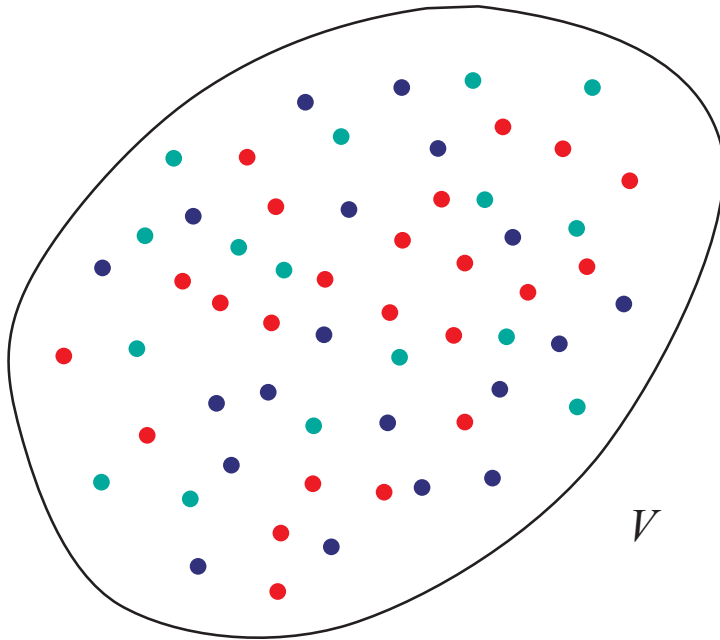
$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

- Fraction massique

$$\omega_R \triangleq \frac{\rho_R}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \frac{\rho_R}{\rho}$$

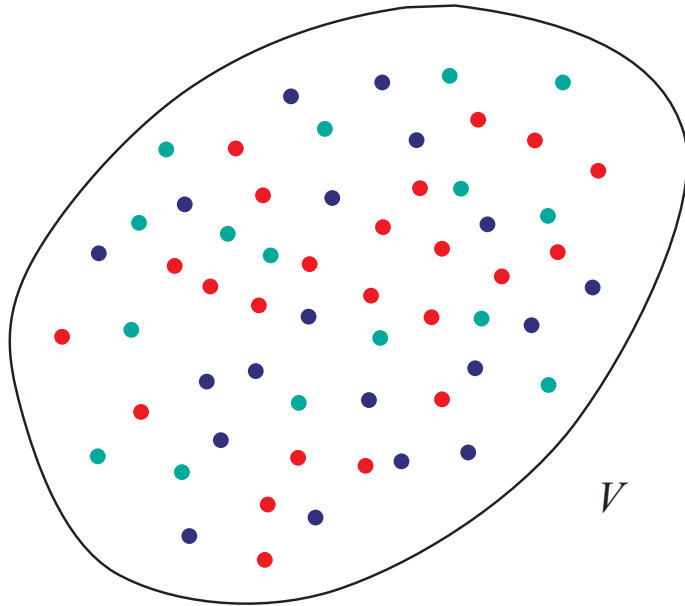
- Propriété,

$$\sum_{i=1}^n \omega_i = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{\rho} = 1$$



$n$  constituants.

# UNITÉS MOLAIRES



- $c_R = \frac{n_R}{V} = \frac{\rho_R}{M_R}$  (mol/m<sup>3</sup>) : **Concentration molaire**,  $M_R$  masse molaire (kg/mol).

- Pour un gaz parfait :  $c_R = \frac{n_R}{V} = \frac{p_R}{RT}$   
 $p_R$  : pression partielle (Pa),  
 $R = 8.31451$  J/mol/K.

- $c = \sum_{i=1}^n c_i$  : **Concentration molaire totale**,

pour un gaz parfait  $c = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{V} = \frac{p}{RT}$

$p$  : pression thermodynamique ou celle de NS.

- **Fraction molaire** :  $x$  liquides et solides,  $y$  pour les gaz

$$x_R = \frac{c_R}{c}, y_R = \frac{c_R}{c}$$

- Pour gaz parfait :  $y_R = \frac{c_R}{c} = \frac{p_R/RT}{p/RT} = \frac{p_R}{p}$

- Propriétés :  $\sum_{i=1}^n x_i = 1, \sum_{i=1}^n y_i = 1$

# EXEMPLE : COMPOSITION DE L'AIR

Composition molaire de l'air simplifiée :  $y_{\text{O}_2} = 0,21$ ,  $y_{\text{N}_2} = 0,79$

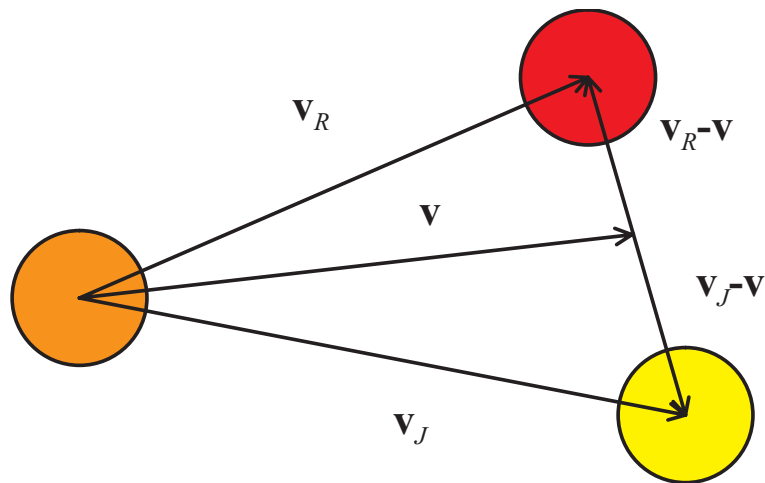
Composition massique ? Données :  $M_{\text{O}_2} = 32$  g/mol,  $M_{\text{N}_2} = 28$  g/mol

Indice : considérer une mole de mélange,  $n = 1$ .

Quantité d'oxygène	$n_{\text{O}_2} = 0,21$ mol	
Quantité d'azote	$n_{\text{N}_2} = 0,79$ mol	
<hr/>		
Masse d'oxygène	$n_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} = 0,21 \times 32 =$	6,72 g
Masse d'azote	$n_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} = 0,79 \times 28 =$	22,12 g
<hr/>		
Masse totale		28,84 g
Fraction massique d'oxygène	$\omega_{\text{O}_2} = \frac{6,72}{28,84} = 0,233$	
Fraction massique d'azote	$\omega_{\text{N}_2} = \frac{22,12}{28,84} = 0,767$	
<hr/>		
Masse molaire de l'air		28,84 g/mol



# PARAMÈTRES DE VITESSE



Vitesse moyenne massique, barycentrique, du centre de masse :  $\mathbf{v}$ .

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_i^n \rho_i \mathbf{v}_i}{\sum_i^n \rho_i} = \sum_i^v \omega_i \mathbf{v}_i, \quad \rho \mathbf{v} = \sum_i^n \rho_i \mathbf{v}_i$$

$\mathbf{v}$  : vitesse de convection de la masse

Vitesse moyenne molaire,  $\mathbf{V}$  ou  $\mathbf{v}^*$

$$\mathbf{V} = \frac{\sum_i^n c_i \mathbf{v}_i}{\sum_i^n c_i} = \sum_i^v x_i \mathbf{v}_i, \quad c \mathbf{V} = \sum_i^n c_i \mathbf{v}_i$$

$\mathbf{V}$  : vitesse de convection de la matière

# VITESSE ET FLUX DE DIFFUSION

**Vitesse de diffusion** de l'espèce A

$\mathbf{v}_A - \mathbf{v}$  : vitesse de *diffusion* par rapport au centre de masse

$\mathbf{v}_A - \mathbf{V}$  : vitesse de *diffusion* par rapport à la vitesse moyenne molaire.

**Densité de flux de diffusion** de l'espèce A, *flux*  $\equiv$  densité de flux

$\mathbf{j}_A = \rho_A(\mathbf{v}_A - \mathbf{v})$  en unités de masse ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ )

$\mathbf{J}_A = c_A(\mathbf{v}_A - \mathbf{V})$  en unités molaires ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ )

**Loi de Fick (mélange binaire)**

$$\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_a$$

$$\mathbf{J}_A = -c D_{AB} \nabla x_a$$

Les deux relations sont strictement équivalentes

$D_{AB}$  : Constante de diffusion de A dans B

# CAS PARTICULIERS ET PLUS GÉNÉRAUX

Pour un système isotherme et isobare,  $c=cste$ ,  $\rho=cste$

$$\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_a = -D_{AB} \nabla \rho_A$$

$$\mathbf{J}_A = -c D_{AB} \nabla x_a = -D_{AD} \nabla c_A$$

La loi de Fick s'énonce, plus généralement avec le potentiel chimique. Dans un système isobare et isotherme l'équilibre les potentiels chimiques sont égaux

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i}$$

$$\mathbf{J}_A = -\frac{c_A D_{AB}}{RT} \nabla \mu_A$$

Pour une solution idéale :  $\mu_A = \mu^0 + RT \ln c_A$

Thermodiffusion, effet Soret :  $\mathbf{J}_A = \dots + D' \nabla T$  (séparation des isotopes)

Diffusion par effet d'un gradient de pression (centrifugeuses)

# FLUX DE MASSE TOTAL

Flux de masse de l'espèce A :  $\mathbf{n}_A \triangleq \rho_A \mathbf{v}_A$

$$\mathbf{j}_A = \rho_A(\mathbf{v}_A - \mathbf{v})$$

$$\mathbf{n}_A = \rho_A \mathbf{v}_A = \rho_A \mathbf{v} + \mathbf{j}_A = \rho_A \mathbf{v} - \rho D_{AB} \nabla \omega_A$$

or  $\rho \mathbf{v} = \rho_A \mathbf{v}_A + \rho_B \mathbf{v}_B$ , ou  $\rho \mathbf{v} = \mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B$ , donc  $\mathbf{v} = \frac{1}{\rho}(\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B)$

$$\boxed{\mathbf{n}_A = \omega_A(\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) - \rho D_{AB} \nabla \omega_A}$$

$\mathbf{n}_A$  : Débit masse par unité d'aire de l'espèce A, 2 contributions

- $-\rho D_{AB} \nabla \omega_A$  : contribution du gradient de concentration
- $\omega_A(\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) = \rho_A \mathbf{v}$  : contribution du mouvement moyen

# FLUX MOLAIRE TOTAL

Flux molaire de l'espèce A :  $\mathbf{N}_A \triangleq c_A \mathbf{v}_A$

$$\mathbf{J}_A = c_A(\mathbf{v}_A - \mathbf{V})$$

$$\mathbf{N}_A = c_A \mathbf{v}_A = c_A \mathbf{V} + \mathbf{J}_A = c_A \mathbf{V} - c D_{AB} \nabla x_A$$

or  $c\mathbf{V} = c_A \mathbf{v}_A + c_B \mathbf{v}_B$ , ou  $c\mathbf{V} = \mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B$ , donc  $\mathbf{V} = \frac{1}{c}(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B)$

$$\boxed{\mathbf{N}_A = x_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) - c D_{AB} \nabla x_A}$$

$\mathbf{N}_A$  : Débit molaire par unité d'aire de l'espèce A, 2 contributions

- $-c D_{AB} \nabla x_A$  : contribution du gradient de concentration
- $x_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) = c_A \mathbf{V}$  : contribution du mouvement moyen

# EXEMPLE : COLONNE D'ARNOLD

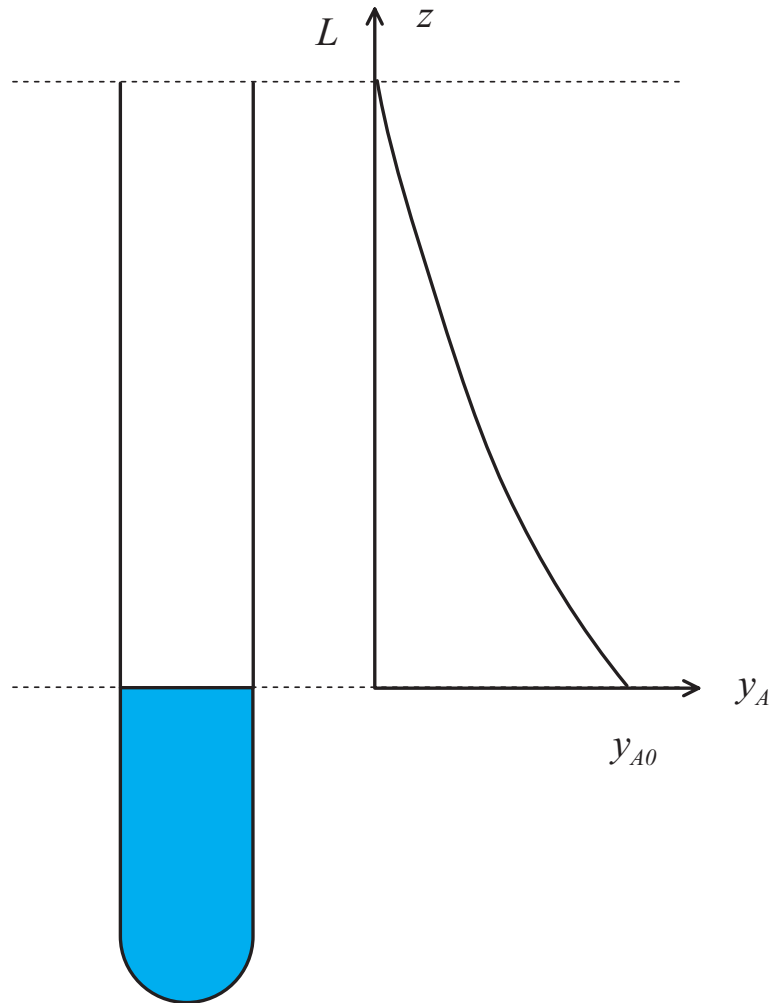
Mesure de la constante de diffusion (1D)

A : vapeur du liquide, B: air

Vapeur créée à l'interface  $\approx$  immobile

$p$  et  $T$  uniformes, gaz parfait  $\Rightarrow c = \text{cste}$

$N_A = \text{cste}$ ,  $N_B = 0$  air stagnant,  $\mathbf{N} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{e}_z$



$$\mathbf{N}_A = y_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) - cD_{AB}\nabla y_A$$

$$N_A = y_A N_A - cD_{AB} \frac{dy_A}{dz}, \quad N_A = -\frac{cD_{AB}}{1-y_A} \frac{dy_A}{dz}$$

$$\int_0^L N_A dz = cD_{AB} \int_{y_{A0}}^0 -\frac{dy_A}{1-y_A}$$

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{L} \ln \left( \frac{1}{1-y_{A0}} \right)$$

Équilibre thermodynamique interface :  $p$

$$p_A = p_{\text{sat}}(T_L), \quad y_{A0} = \frac{p_A}{p}$$

# CONSTANTE DE DIFFUSION

Dimension :  $[L^2T^{-1}]$ ,  $m^2/s$

$$\mathbf{j}_A = -D_{AB}\nabla\rho_A, \quad [D_{AB}] = \frac{[ML^{-2}T^{-1}]}{[ML^{-4}]} = [L^2T^{-1}]$$

Propriété de transport analogue à ( $\nu$ ) et ( $\alpha$ )

Nombres sans dimension

- Prandtl :  $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$
- Schmidt :  $Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$
- Lewis :  $Le = \frac{\alpha}{D_{AB}} = \frac{k}{\rho C_P D_{AB}}$

Ordres de grandeur ( $m^2/s$ ), liés à la mobilité des éléments :

- Gaz :  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $10^{-5}$ ,  $Sc=0,2$  à  $5$ ,  $Pr = O(1)$ , peu dépendant de la composition
- Liquide :  $10^{-10}$  à  $10^{-9}$ , eau :  $\nu \approx 10^{-6}$ ,  $Pr = 7$  à  $20^\circ C$ ,  $Sc = O(10^3)$ ,  
(max 40 000), dépend de la composition
- Solides :  $10^{-14}$  à  $10^{-10}$

# CONSTANTE DE DIFFUSION POUR LES GAZ

- Théorie cinétique des gaz : auto-diffusion

$$D_{AA^*} = \frac{2}{3\pi^{3/2}d^2p} \left( \frac{\kappa^3 T^3}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p}$$

$d$  : diamètre moléculaire,  $m$  : masse moléculaire;  $\kappa$  cste de Boltzmann.

- Corrélation de Slattery et Bird, théorie cinétique et états correspondants :

$$\frac{pD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{1/3}(T_{cA}T_{cB})^{5/12}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}} = a \left( \frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}} \right)^b$$

$a = 2,745 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 1,823$ , paires de gaz non polaires sauf He et H<sub>2</sub>

$a = 3,640 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 2,334$ , H<sub>2</sub>O et un gaz non polaire

$D_{AB}$  en cm<sup>2</sup>/s,  $p$  en atm,  $T$  en K.  $p_c$ ,  $T_c$  pression et températures critiques,  $M$  en g.



## EXEMPLE :

Diffusion de quelques paires de gaz : voir [Welty et al. \(2001, tableau J.1\)](#)  
Corrélation de Slattery et Bird : voir [Bird et al. \(2007, tableau E.1\)](#)  
pour l'eau :  $P_c = 220,55$  bar,  $T_c = 374^\circ\text{C}$

Calculer  $D_{AB}$  pour le système CO-CO<sub>2</sub> à 296,1 K et 1 atm.

Composant	Nom	$M$ (g)	$T_c$ (K)	$p_C$ (atm)
A	CO	28,01	132,9	34,5
B	CO <sub>2</sub>	44,01	304,2	72,8

Il faut trouver  $D_{AB} = 0,152$  cm<sup>2</sup>/s

# CONSTANTE DE DIFFUSION POUR LES GAZ

Théorie cinétique des gaz Hirschfelder, Bird et Spotz, potentiels de Lennard-Jones (utilisé aussi pour la viscosité et la conductivité).

$$D_{AB} = \frac{0,0018583 T^{\frac{3}{2}} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

$D_{AB}$  en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $M$  masse molaire en g,  $p$  pression en atm,  $\sigma_{AB}$  diamètre de collision de Lennard-Jones en Å ( $10^{-10}$  m),  $\Omega_D(\kappa T/\epsilon)$  intégrale de collision pour la diffusion, ([Bird \*et al.\*, 2007](#), tableau E.2, eq. E.2.2),  $\epsilon_{AB}$  énergie d'interaction entre A et B,  $\kappa$  cste de Boltzmann :  $1.38 \cdot 10^{-16}$  ergs/K.

Pour les gaz non polaires règles d'association :

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}, \quad \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

Pour des gaz polaires voir références de [Welty \*et al.\* \(2001, p. 433\)](#).

## EXEMPLE :

Calculer  $D_{AB}$  pour l'air et le gaz carbonique à 20°C et 1 atm.

Composant	Nom	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/\kappa$ (K)
A	CO <sub>2</sub>	3,996	190
B	Air	3,167	97

Il faut trouver :  $D_{AB} = 0,147 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Le modèle de Hirschfelder pour extrapoler des données en  $T$  et  $p$ :

$$D_{AB}(T_2, p_2) = D_{AB}(T_1, p_1) \left( \frac{p_1}{p_2} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Omega_D(T_1)}{\Omega_D(T_2)}$$

Pour le même couple, voir [Welty et al. \(2001, tableau J.1\)](#).

En extrapolant il faut trouver  $D_{AB} = 0,155 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

# MÉLANGES DE PLUSIEURS GAZ

Modèle simplifié de Wilke pour  $n$  constituants :

$$D_{1-m} = \frac{1}{\frac{y'_2}{D_{1-2}} + \frac{y'_3}{D_{1-3}} + \dots + \frac{y'_n}{D_{1-n}}}$$

avec la fraction molaire des composants du mélange (sans le premier)

$$y'_2 = \frac{y_2}{y_2 + y_3 + \dots + y_n}$$

Calculer  $D$  pour le CO ,  $y_1 = 0,10$ , dans un mélange O<sub>2</sub>,  $y_2 = 0,20$  et N<sub>2</sub>,  $y_3 = 0,70$  à 298 K et 2 atm.

Extrapoler les données du tableau J.1 de [Welty et al. \(2001\)](#). CO-O<sub>2</sub> : 0,105 cm<sup>2</sup>/s, CO-N<sub>2</sub> : 0,101 cm<sup>2</sup>/s. Il faut trouver 0,102 cm<sup>2</sup>/s.

# CONSTANTE DE DIFFUSION POUR LES LIQUIDES

Quelques paires, voir tableau J.2 de [Welty et al. \(2001\)](#).

Modèle de Wilke et Chang, solutions diluées, non électrolytiques.

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\psi_B M_B)^{\frac{1}{2}}}{V_A^{0,6}}$$

$D_{AB}$  du soluté A diffusant dans le solvant B en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\mu_B$  viscosité du solvant en cp (eau à  $20^\circ\text{C} \approx 1$  cp),  $M_B$  masse molaire du solvant en g,  $V_A$ , volume molaire du soluté au point d'ébullition à 1 atm en  $\text{cm}^3/\text{g}$ , et  $\psi_B$  un paramètre d'association du solvant (2,26 pour l'eau).

Voir tableau 24.4 de [Welty et al. \(2001\)](#) pour  $V_A$

Exemple ethanol à 0,05 mol/l ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) à  $10^\circ\text{C}$ ,  $\mu_B=1,45$  cp,

$V_A = 59,2$   $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Phi_B=2,26$ ,  $M_B = 18$  g,

il faut trouver  $D_{AB} = 7,96 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . ( $8,3 \cdot 10^{-10}$   $\text{m}^2/\text{s}$  tableau J.2)

# CONSTANTES DE DIFFUSION POUR LES SOLIDES

Voir le tableau J.3 de [Welty \*et al.\* \(2001\)](#).

Voir aussi les modèles de diffusion dans les pores.

- Diffusion de Fick pour les pores de grande taille
- Diffusion de Knudsen quand  $d_p < \lambda$ .

Voir aussi les tables 2-371 (gaz), 2-372 (liquides) [Perry & Green \(1984\)](#).

# TRANSFERT DE MASSE CONVECTIF

La convection augmente notablement les transferts : exemple sucre dans le café !

Pour le transfert de chaleur :

$$q = h\Delta T, \quad \Delta T = T_{i/p} - T_{\infty}$$

$h$  : coefficient de transfert de chaleur, [W/m<sup>2</sup>/K]

Pour le transfert de masse :

$$N_A = k_c \Delta c_A, \quad \Delta c_A = c_{Ai/p} - c_{A\infty}$$

$k_c$  : coefficient de transfert de masse convectif, [m/s]

# REFERENCES

Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. 2007. *Transport phenomena*. Revised second edition edn. John Wiley & Sons.

Perry, R. H., & Green, D. W. (eds). 1984. *Perry's chemical engineers' handbook*. 6th edn. McGraw-Hill.

Welty, J. R., Wicks, C. E., Wilson, R. E., & Rorrer, G. L. 2001. *Fundamental of momentum, heat and mass transfer*. Fourth edn. John Wiley & Sons.