

Applications stationnaires du transfert de masse

23 novembre 2007

Hervé Lemonnier, DER/SSTH/LIEX, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble cedex 9, France
Phone: +33 (0)4 38 78 45 40, Fax: +33 (0)4 38 78 50 45, E-Mail: herve.lemonnier@cea.fr
mises à jour : herve.lemonnier.sci.free.fr/TMC/TMC.htm

1 Introduction

2 Cellule d'Arnold

Ce dispositif, décrit à la figure 1, a été utilisé pour déterminer les constantes de diffusion binaires de gaz produits par l'évaporation d'un liquide (A). Les vapeurs diffusent dans l'air (B) ou un autre gaz si le dispositif est enfermé dans un enceinte. La composition au loin du dispositif est connue ou maintenue constante.

En régime permanent, le liquide s'évapore et sa vapeur diffuse à travers une colonne d'air stagnante de longueur, L , pour rejoindre l'atmosphère où la concentration des vapeurs est soit nulle soit connue. En mesurant la quantité de liquide évaporé en notant tout simplement la différence de niveau à deux instants différents, on détermine le flux de matière. L'objet du calcul est de montrer comment ce flux de matière est lié à la constante de diffusion.

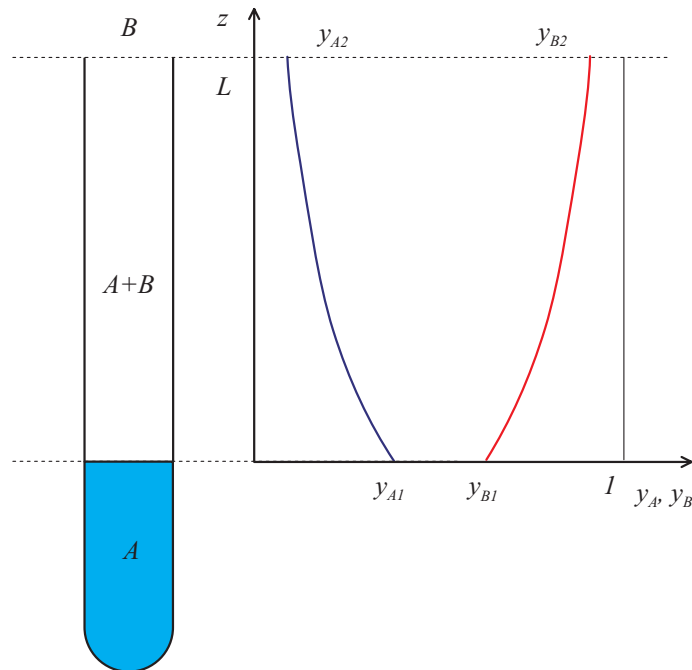


Figure 1 : Cellule ou colonne d'Arnold, utilisé pour déterminer la constante de diffusion binaire de A dans B.

L'ensemble du système est à pression et températures constantes. Il est manifestement monodimensionnel. On ne considère que le régime stationnaire et on suppose l'interface entre le liquide et le mélange de gaz immobile. En considérant le mélange de gaz comme parfait, on a

$$pV = nRT, \quad p = \frac{n}{V}RT = cRT, \quad (1)$$

où p est la pression, V est le volume, $n = n_A + n_B$ est la quantité de matière totale, c est la concentration molaire totale, T est la température et $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$ est la constante des gaz parfaits. On en déduit que dans ce système, la concentration totale, c est constante et on a donc intérêt à utiliser les variables molaires. Le bilan de matière de l'espèce A s'écrit,

$$\frac{\partial cy_A}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_A = -\nabla \cdot \mathbf{J}_A + R_A, \text{ avec } \mathbf{J}_A = -cD_{AB}\nabla y_A \quad (2)$$

où on rappelle que $y_A = c_A/c$ est la fraction molaire, \mathbf{N}_A est le flux molaire, \mathbf{J} est le flux de diffusion et R_A est le taux de production volumique par réaction chimique. Le problème étant stationnaire, sans réaction chimique et monodimensionnel, $\mathbf{N}_A = N_A \mathbf{e}_z$, on déduit,

$$\frac{dN_A}{dz} = 0, \quad \frac{dN_B}{dz} = 0 \quad (3)$$

ce qui signifie que les débits molaires de chaque espèce sont constants le long de la colonne. On rappelle que le débit molaire $W_A = AN_A$, où A est l'aire de la section droite de la colonne. Le composant B est inerte et ne se dissout pas dans le liquide. Si l'interface est supposée fixe, le débit de B est nul à l'interface. En conséquence $N_B(z = 0) = 0$. On reviendra plus loin sur cette hypothèse. On rappelle que le flux molaire total est composé du flux de diffusion et de la contribution du mouvement moyen,

$$N_A = -cD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A(N_A + N_B) \quad (4)$$

Le flux molaire de B étant nul (on dit que B est stagnant), cette équation permet de calculer l'évolution des concentrations dans le dispositif,

$$-\frac{dy_A}{1 - y_A} = \frac{N_A dz}{cD_{AB}} \quad (5)$$

pourvu que l'on puisse fournir des conditions aux limites. En $z = 0$ nous avons une interface que l'on suppose à l'équilibre thermodynamique. En conséquence,

$$p_A = p_{Asat}(T), \quad y_{A1} = \frac{p_{Asat}(T)}{p} \quad (6)$$

où $p_{Asat}(T)$ est la pression de saturation du liquide à la température commune du système. La fraction molaire en $z = 0$ est donc connue. A l'autre extrémité de la colonne, $z = L$, la concentration est connue. Elle est soit nulle s'il n'y a pas de A dans l'air qui baigne l'expérience ou est elle est imposée par la composition de l'atmosphère de l'enceinte dans laquelle est enfermée l'expérience. On considère donc y_{A2} connu. En intégrant (5) entre l'entrée et la sortie de la colonne, on obtient,

$$\int_{y_{A1}}^{y_{A2}} -\frac{dy_A}{1 - y_A} = \int_0^L \frac{N_A dz}{cD_{AB}}, \quad (7)$$

on obtient,

$$\boxed{N_A = \frac{cD_{AB}}{L} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} = \frac{cD_{AB}}{L} \ln \frac{y_{B2}}{y_{B1}}} \quad (8)$$

où comme $y_A + y_B = 1$ on peut également exprimer ce résultat en fonction de y_B . Au lieu d'intégrer sur toute la colonne, on peut intégrer partiellement jusqu'en z , et avec (8), on obtient,

$$\frac{N_A z}{cD_{AB}} = \ln \frac{y_B}{y_{B1}}, \quad \frac{N_A L}{cD_{AB}} = \ln \frac{y_{B2}}{y_{B1}} \quad (9)$$

En faisant le quotient de ces deux relations membres à membres pour éliminer N_A , on obtient,

$$\boxed{\frac{z}{L} \ln \frac{y_{B2}}{y_{B1}} = \ln \frac{y_B}{y_{B1}}, \quad \frac{y_B}{y_{B1}} = \left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}} \right)^{\frac{z}{L}}} \quad (10)$$

On peut avec ce résultat calculer la valeur moyenne de y_B sur l'ensemble de la colonne,

$$\bar{y}_B = \frac{1}{L} \int_0^L y_B dz = \frac{y_{B1}}{L} \int_0^L \left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}} \right)^{\frac{z}{L}} dz = y_{B1} \int_0^1 \left(\frac{y_{B2}}{y_{B1}} \right)^u du \quad (11)$$

L'intégrande est de la forme $a^u = \exp(u \ln a)$ et s'intègre à vue,

$$\bar{y}_B = \frac{y_{B2} - y_{B1}}{\ln \frac{y_{B2}}{y_{B1}}} = y_{B,lm}. \quad (12)$$

où on note également la valeur moyenne obtenue $y_{B,lm}$ que l'on appelle la moyenne logarithmique de y_b en raison de la relation (10). Grâce à cette notation, on peut donner une autre forme au flux molaire (8),

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{L} \frac{y_{B2} - y_{B1}}{y_{B,lm}} = \frac{cD_{AB}}{L} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,lm}} \quad (13)$$

On peut exprimer également ce résultat en fonction des pressions partielles des constituants, ces dernières étant toutes proportionnelles aux fractions molaires pour un mélange de gaz parfaits,

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{L} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{B,lm}} \quad (14)$$

On peut également calculer la concentration molaire totale par la loi des gaz parfaits (1),

$$N_A = \frac{pD_{AB}}{RTL} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{B,lm}} \quad (15)$$

et on peut également faire apparaître les concentrations molaires,

$$N_A = \frac{pD_{AB}}{L} \frac{c_{A1} - c_{A2}}{p_{B,lm}} \quad (16)$$

On rappelle que l'on a défini le coefficient de transfert de masse par,

$$N_A = k_c(c_{A1} - c_{A2}) \quad (17)$$

ce qui par comparaison du résultat précédent nous donne pour le dispositif étudié,

$$k_c = \frac{pD_{AB}}{p_{B,lm}L} \quad (18)$$

Cette situation de diffusion dans un gaz stagnant est à l'origine du modèle de transfert de masse nommé modèle du *film stagnant*. Dans ce modèle, pour un coefficient de transfert donné, on définit δ l'épaisseur du film stagnant qui oppose la même résistance au transfert que la situation étudiée. Ce modèle quoique pratique laisse penser que le coefficient de transfert varie en $k_c \propto D_{AB}$ alors que lorsque la convection modifie le transfert l'expérience montre que $k_c \propto D_{AB}^{0,5 \div 1}$.

3 Régime quasi permanent dans la cellule de Arnold

Puisque le composant B ne pénètre pas dans le milieu liquide, le bilan de masse de l'interface s'écrit,

$$\rho_{LA}(\mathbf{v}_{LA} - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_L + \underbrace{\rho_{VA}(\mathbf{v}_{VA} - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_V}_{\mathbf{n}_A \cdot \mathbf{n}_V = M_A \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n}_V} = 0 \quad (19)$$

où les normales sont orientées vers l'extérieur de la phase considérée. Supposons que l'on repère l'interface par sa position $z = -h(t)$. Le liquide s'évaporant, on s'attend à ce que $h \geq 0$ et $h'(t) \geq 0$. L'équation implicite de l'interface est donc $f(z,t) = z + h(t) = 0$. On définit la normale à l'interface par $\mathbf{n} = \nabla f / |\nabla f| = \mathbf{e}_z$ et la vitesse d'interface $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_z = -\frac{\partial f}{\partial t} / |\nabla f| = -h'(t)$. On a donc $\mathbf{n}_V = -\mathbf{n}_L = \mathbf{e}_z$. On suppose le liquide au repos, $\mathbf{v}_{LA} = 0$. En remplaçant ces valeurs dans (19), on a,

$$-\rho_{LA}h'(t) + M_A N_A = 0, \quad h'(t) = \frac{M_A N_A}{\rho_{LA}} \quad (20)$$

où on a remplacé $\mathbf{N}_a \cdot \mathbf{e}_z$ par N_A . De même pour le composé B qui ne se dissout pas dans le liquide,

$$\underbrace{\rho_{LB}(\mathbf{v}_{LB} - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_L}_{=0} + \rho_{VB}(\mathbf{v}_{VB} - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_V = 0 \quad (21)$$

d'où on déduit,

$$\rho_B \mathbf{v}_B \cdot \mathbf{e}_z = \rho_B \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_z = M_B N_B, \quad -h'(t) = \frac{M_B N_B}{\rho_B} \quad (22)$$

En éliminant $h(t)$ entre les deux équations (20) et (22), on trouve la relation exacte entre les flux molaires des deux espèces,

$$N_B = -N_A \frac{M_A}{M_B} \frac{\rho_B}{\rho_{LA}} \quad (23)$$

On notera qu'à l'interface y_A, y_B donc ρ_B sont connus. Cette équation signifie simplement que le débit volume de B compense exactement le volume de liquide évaporé. Il est clair que le rapport N_B/N_A de l'ordre de $\rho_B/\rho_{LA} \ll 1$ et qu'il est tout à fait justifié de négliger N_A devant N_B dans l'expression de N_A (4).

Le mouvement de l'interface peut également être comparé à la vitesse de l'espèce A à l'interface, $N_A = c_A v_A$,

$$\frac{M_A N_A}{\rho_{LA}} = \frac{M_A c_A v_A}{\rho_{LA}} = \frac{\rho_A v_A}{\rho_{LA}} = h'(t) \quad (24)$$

Par le même argument, $\rho_A/\rho_{LA} \ll 1$, on montre que la vitesse de l'interface est petite devant la seule vitesse significative à l'interface. On peut donc considérer qu'à chaque instant, le débit de diffusion est donné par le résultat du calcul permanent (13), mais avec L remplacé par la longueur exacte du chemin de diffusion tenant compte du déplacement de l'interface soit $L + h$,

$$h'(t) = \frac{dh}{dt} = \frac{M_A N_A}{\rho_{LA}}, \quad N_A = \frac{c D_{AB}}{L + h} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,lm}} \quad (25)$$

d'où l'on obtient,

$$\frac{dh}{dt} = \frac{cD_{AB}}{L+h} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,lm}} \frac{M_A}{\rho_{LA}} \quad (26)$$

En séparant les variables et en intégrant, on a,

$$\int_0^h (L+h)dh = \int_0^t cD_{AB} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,lm}} \frac{M_A}{\rho_{LA}} dt \quad (27)$$

soit,

$$\frac{1}{2} [(L+h^2) - L^2] = cD_{AB} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,lm}} \frac{M_A t}{\rho_{LA}} \quad (28)$$

d'où on obtient,

$$D_{AB} = \frac{1}{2} [(L+h^2) - L^2] \frac{y_{B,lm} \rho_{LA}}{c(y_{A1} - y_{A2}) M_A t} \quad (29)$$

Il suffit donc de relever la position de l'interface en fonction du temps (une mesure suffit en principe) pour déterminer D_{AB} .

4 Exemple : le bac de dégraissage

Pour dégraisser des pièces métalliques après usinage, on les plonge dans un bac où elles sont *léchées* par les vapeurs d'un solvant qui diffusent dans l'air, voir figure 2. Pour stimuler la production de vapeur, on chauffe le solvant à 35°C. Le solvant utilisé est du trichloréthylène (TCE) dont les vapeurs sont toxiques. Les dimensions de l'installation sont les suivantes,

- Hauteur, H : 5 m
- Niveau du solvant dans le bac h : 20 cm,
- Diamètre du bac D : 2 m.

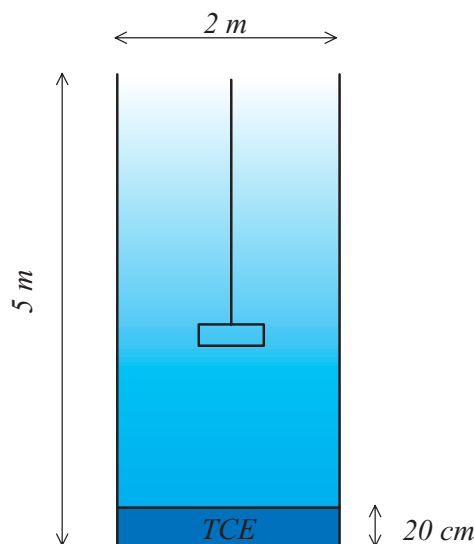


Figure 2 : Illustration d'un bac de dégraissage.

On souhaite vérifier que le dispositif n'émet pas plus d'un kg de TCE par jour pour satisfaire les réglementations. Les propriétés physiques du TCE sont les suivantes,

- Pression de vapeur saturante à 35°C, p_{A1} : 115,5 mm de Hg. On considérera qu'une atmosphère \equiv 760 mm de Hg ou 1013 mbar.
- Masse molaire du TCE, M_A : 131,4 g/mol
- Constante de diffusion dans l'air à 35°C, D_{AB} : 0,088 cm²/s
- Masse volumique du liquide ρ_L : 1466 kg/m³
- Les gaz sont considérés comme des mélanges de gaz parfaits, $R = 8,314$ J/mol/K. La masse molaire de l'air, M_B est 29 g/mol.

On désire calculer le débit masse de diffusion du système. On calculera ensuite, la vitesse de du solvant à l'interface, et la vitesse de l'interface.

La situation étudiée est un cas de diffusion dans un gaz stagnant. Le flux molaire est donc donné par (8). On doit donc calculer la concentration totale qui est constante,

$$c = \frac{p}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{8,413(273,15 + 35)} = 39,54 \text{ mol/m}^3 \quad (30)$$

Les fractions massiques aux bornes de la colonne d'air sont données, d'un part par la connaissance de la pression de vapeur et d'autre par par l'hypothèse qu'il n'y a pas de TCE dans l'air de l'atelier.

$$y_{A1} = \frac{p_{A1}}{p} = \frac{115,5}{760} = 0,152, \quad y_{A2} = 0 \quad (31)$$

Avec ces valeurs, on obtient,

$$\ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} = 0,165 \quad (32)$$

On en déduit la valeur du flux molaire, $L = 4,80$ m,

$$N_A = \frac{cD_{AB}}{L} \ln \frac{1 - y_{A2}}{1 - y_{A1}} = \frac{39,54 \cdot 8,8 \cdot 10^{-6}}{4,8} \cdot 0,165 = 1,195 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2/\text{s} \quad (33)$$

Le flux massique correspondant est donné par,

$$n_A = M_A N_A = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^2/\text{s} \quad (34)$$

Le débit-masse de TCE est donné en multipliant par l'aire de la section droite de la colonne,

$$\dot{M}_A = \frac{1}{4} \pi D^2 n_A = 4,933 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s} = 0,426 \text{ kg/jour} \quad (35)$$

Si on veut évaluer v_A à l'interface, il faut connaître la masse volumique de A à l'interface. La pression partielle est connue. La loi des gaz parfaits donne, $p_A = \rho_A RT / M_A$

$$\rho_{A1} = \frac{p_{A1} M_A}{RT} = \frac{115,5/760 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,1314}{8,314(273,15 + 35)} = 0,790 \text{ kg/m}^3 \quad (36)$$

On peut en déduire v_{A1} ,

$$v_{A1} = \frac{n_A}{\rho_{A1}} = 1,99 \cdot 10^{-6} \text{ m/s} \quad (37)$$

La vitesse est de l'ordre de $2\mu\text{m/s}$. Ce qui est ridiculement faible. Calculons maintenant la vitesse de l'interface par (24),

$$h'(t) = \frac{M_A N_A}{\rho_L} = \frac{0,1314 \cdot 1.195 \cdot 10^{-5}}{1466} = 1,071 \cdot 10^{-9} \text{ m/s} \quad (38)$$

La surface libre descend d'une épaisseur comparable aux distances moléculaires en une seconde : c'est prodigieusement faible. On notera de plus ici que $\rho_{A1}/\rho_L = 5,4 \cdot 10^{-4}$ ce qui justifie largement de négliger la vitesse d'interface devant celle du niveau, voir (24). On peut également calculer la masse volumique de B à l'interface,

$$\rho_{B1} = \frac{(p - p_{A1})M_B}{RT} = \frac{(760 - 115,5)/760 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,029}{8,314(273,15 + 35)} = 0,972 \text{ kg/m}^3 \quad (39)$$

On notera que $\rho_{B1}/\rho_L = 6,6 \cdot 10^{-4}$ et que $\rho_{B1}M_A/\rho_L M_B = 1,5 \cdot 10^{-4}$, voir (23) et qu'il est très largement justifié de négliger N_B devant N_A pour résoudre ce problème, voir (4).

La masse volumique du mélange à la sortie du dispositif est de l'air pur. On a,

$$\rho_2 = \frac{pM_B}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,029}{8,314(273,15 + 35)} = 1,147 \text{ kg/m}^3 \quad (40)$$

La masse volumique du mélange à l'interface vaut,

$$\rho_1 = \rho_{A1} + \rho_{B1} = 1,762 \text{ kg/m}^3 \quad (41)$$

Il est donc très visible que la masse volumique du mélange évolue très largement dans la colonne (35%) alors que la concentration totale est constante. Il est donc tout à fait injustifié d'utiliser les variables massiques pour résoudre ce problème.