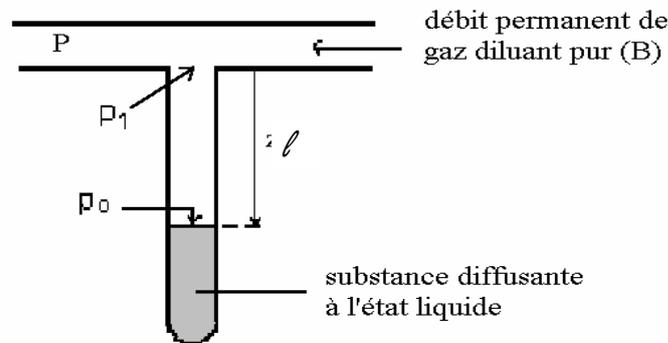


Exercice 1

La diffusivité d'un gaz (vapeur) dans un autre peut être mesurée à l'aide de la cellule de STEPHAN représentée ci-dessous dans un bain thermostaté.



La branche supérieure est parcourue par un débit constant, sous une pression totale P , de gaz diluant pur. L'abaissement du niveau liquide de la substance diffusante est repéré, en fonction du temps, au cathétomètre.

a) Donner l'expression du flux molaire ϕ_A^* qui traverse la section du tube vertical en fonction du niveau l , de la pression totale P et des pressions partielles p_1 et p_0 du soluté. Pour tenir compte de l'effet de bord causé par le raccordement des tubes en T, on considère que la longueur de diffusion est non pas l mais $l-\delta$, δ ne dépendant que du débit de gaz diluant.

b) Appeler v_1 le volume molaire de la substance diffusante à l'état liquide et exprimer la conservation de la matière en faisant un bilan infinitésimal dans le temps. En déduire une relation simple entre Δl et $t/\Delta l$, Δl représentant l'abaissement du niveau liquide entre $t=0$ (niveau l_0) et l'instant t (niveau l) qui permet, facilement, d'obtenir le coefficient de diffusion cherché.

A.N.: Pour la diffusion du pentane dans l'azote, on a obtenu les résultats suivants à $T=31,4^\circ\text{C}$ et $P=770$ mmHg :

tension de vapeur du pentane, $p_0 = 645$ mmHg.

Le débit d'azote (150 cm³/mn pour un tube de 10 mm) est suffisant pour que $p_1 \cong 0$.

$l_0 = 2,75$ cm $v_1 = 117,05$ cm³/mol

c) Evaluer D_{AB} , coefficient de diffusion du pentane dans l'azote à $31,4^\circ\text{C}$ et sous 770 mmHg et évaluer la correction d'effet de bord.

Les lectures au cathétomètre sont effectuées à $0,01$ cm près. La correction d'effet de bord est-elle significative ?

On donne les résultats expérimentaux sous forme $\Delta l = f(t/\Delta l)$

t (heures)	Δl (cm)	t/ Δl (h/cm)
5	3,28	1,524
12	5,94	2,02
25	9,39	2,66
40	12,41	3,22
60	15,66	3,83
80	18,42	4,34
100	20,85	4,79

Le régime est quasi-stationnaire et sans réaction chimique.

Exercice 2

Un tube à essai de diamètre $d=1$ cm est rempli d'acétone. Le niveau supérieur de l'acétone se trouve à 2,4 cm du bord du tube. On place le tube dans un léger courant d'air à une température $T = 18,8^\circ\text{C}$ et une pression $P = 764$ mmHg. Sachant que la pression de vapeur de l'acétone à la température de $18,8^\circ\text{C}$ est égale à 170 mmHg, que la masse volumique de l'acétone liquide est égale à $0,79$ g/cm³ et que le coefficient de diffusion $D_{AB} = 0,0944$ cm²/s, déterminer le temps nécessaire pour que le niveau de l'acétone dans le tube baisse de 2 cm. Utiliser les hypothèses de l'exercice précédent ainsi que la résolution.

Exercice 3

Retrouver l'équation de conservation de la masse pour un constituant d'un mélange dans un réacteur chimique ouvert, en utilisant un volume infinitésimal $dx.dy.dz$.

Exercice 4

De l'ammoniac diffuse à travers une couche d'air de 1 mm d'épaisseur vers un récipient d'eau où il instantanément absorbé. Les conditions sont telles que le gaz contient 50 % en mole de NH_3 sur la face extérieure de la couche d'air. Calculer la densité de flux de NH_3 sachant que $T=295$ K, $D_{AB} = 0,18$ cm²/s et la pression totale égale à 1 atm. Le régime est stationnaire et l'air n'est pas absorbé par l'eau.

Exercice 5

Un réservoir contenant de l'éther diéthylique est relié à l'atmosphère par un long tube vertical ($L=50$ cm, $d=2$ cm). Le système est isobare et isotherme. On observe que le débit d'évaporation est, à température ambiante, de $223 \cdot 10^{-9}$ mole d'éther/seconde.

- Quel serait le débit d'évaporation si le tube était deux fois plus long et deux fois plus large ?
- Quelle est la valeur du coefficient de diffusion de l'éther dans l'air ?

On a : pression de vapeur saturante de l'éther à $T=25^{\circ}\text{C}$, $P^{\circ}=450\text{ mmHg}$.

On considère que l'air est stagnant et la pression partielle de l'éther dans l'air négligeable. La pression atmosphérique est égale à 1 atm et le régime est stationnaire.

Exercice 6

La diffusivité du CCl_4 à travers l'oxygène est déterminée à l'aide d'une cellule d'Arnold en régime quasi-stationnaire. La cellule ayant une section de $0,82\text{ cm}^2$, fonctionne à 273 K et sous une pression de 755 mmHg . La couche de diffusion a une épaisseur initiale de $17,1\text{ cm}$.

Si $0,0208\text{ cm}^3$ de CCl_4 s'est évaporé en 10 heures, calculer la diffusivité de CCl_4 dans O_2 .

On donne : pression de vapeur du CCl_4 à 273 K égale à 33 mmHg .

masse volumique du CCl_4 liquide $\rho_l = 1,59\text{ g/cm}^3$

La concentration de CCl_4 est négligeable au sommet du tube.

Exercice 7

L'Ingénieur-détective entre dans le bureau du financier en fuite et remarqua que l'homme s'était préparé une tasse de café avant de fuir précipitamment. La tasse était encore à moitié pleine mais les traces laissées sur la paroi par l'évaporation lente de l'eau, révélèrent que la tasse avait été initialement remplie jusqu'à 1 cm du bord supérieur. Il estima que la tasse avait 8 cm de profondeur et, se rappelant le cours sur la diffusion, il conclut que le financier était parti depuis au moins 27 jours. Qu'en pensez-vous ?

On considère que la pression totale est de 760 mmHg et la température 20°C . Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air est $D_{AB} = 0,261\text{ cm}^2/\text{s}$ et l'humidité de l'air ambiant est égale à $0,32\%$ (en mole). La pression de vapeur saturante de l'eau est de $15,76\text{ mmHg}$.

Exercice 8

Calculer la densité de flux massique de l'acide acétique à travers un film d'eau de $0,1\text{ cm}$ d'épaisseur à $T=17^{\circ}\text{C}$. Les compositions de l'acide acétique aux extrémités de la couche d'eau sont 9% et 3% en masse d'acide. Le coefficient de diffusion de l'acide acétique dans l'eau est $D_{AB} = 0,95 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ et les masses volumiques de la solution acide à 9% et 3% sont, respectivement, $1,0120\text{ g/cm}^3$ et $1,0032\text{ g/cm}^3$.

On néglige le terme de convection devant le terme de diffusion. Le régime est stationnaire, unidirectionnel et sans réaction chimique.

Exercice 9

A la suite de l'ouverture accidentelle d'une vanne, de l'eau s'est déversée sur le sol d'un atelier industriel où il est difficile de connaître et d'atteindre la surface mouillée. On désire estimer le temps nécessaire à l'évaporation de l'eau dans l'air ambiant. L'épaisseur du film liquide qui se trouve à une température de 25°C est de 1 mm . L'air ambiant est à la même température et sous une

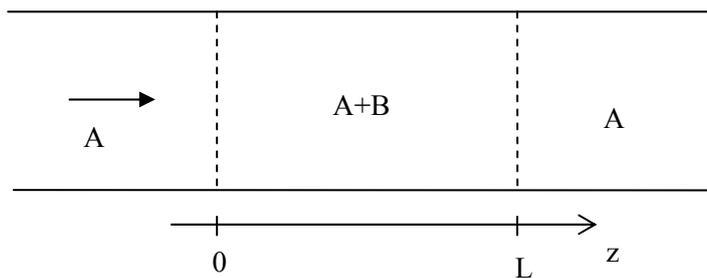
pression de 1 atm. L'humidité absolue de l'air est de 0,002 g d'eau/g d'air sec. L'évaporation a lieu par diffusion moléculaire à travers un film de gaz de 5 mm d'épaisseur. Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à 298 K et sous 1 atm est de 0,26 cm²/s. Dans ces conditions, l'humidité saturée est de 0,0189 g d'eau/g d'air sec.

- 1) Calculer les fractions molaires aux extrémités de la couche de gaz.
- 2) Trouver l'expression du flux molaire d'évaporation.
- 3) Quel est le temps nécessaire à l'évaporation totale de la flaque d'eau si :
 - a) le régime est stationnaire
 - b) le régime est quasi-stationnaire.

Exercice 10

Dans une conduite cylindrique de section S , on envoie un gaz A qui va rencontrer un gaz B emprisonné entre deux membranes semi-perméables distantes de L .

- 1) Trouver l'expression du flux de A.
- 2) Calculer, en régime stationnaire, le temps au bout duquel on récupère une masse m_A à l'extrémité de la conduite.



Les compositions à l'entrée et à la sortie de la zone "L" sont, respectivement, 10 % et 4 % en mole.
 $P = 1 \text{ atm}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $L = 30 \text{ cm}$; $S = 80 \text{ cm}^2$; $m_A = 10 \text{ g}$
 $D_{AB} = 0,965 \text{ cm}^2/\text{s}$; $M_A = 44 \text{ g/mol}$; $M_B = 28 \text{ g/mol}$

Exercice 11

Deux ballons de volume V_1 et V_2 sont, à l'origine des temps, remplis sous la pression atmosphérique l'un, d'un gaz A pur (V_1) et l'autre, d'un gaz B pur (V_2) ou d'un mélange de A et B. Le capillaire qui les unit est ouvert ensuite et on suit la concentration dans le ballon 2 (par chromatographie). On donne :

$$V_1 = V_2 = 1 \text{ litre} ; L = 10 \text{ cm} ; d = 2 \text{ mm}$$

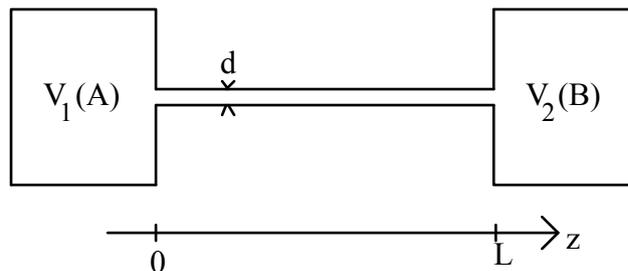
Le gaz A dans le ballon 1 est de l'hydrogène et le gaz B de l'air. L'appareil est à la pression atmosphérique et à la température de 25°C .

$$\text{à } t = 0 \quad \begin{cases} p_A \text{ dans } V_1 \text{ est } p_{A10} = 1 \text{ atm} \\ p_A \text{ dans } V_2 \text{ est } p_{A20} = 0 \end{cases}$$

à $t = 66\text{h } 42\text{mn}$, p_A dans V_2 est $p_{A2} = 0,189\text{ atm}$.

Le volume du capillaire est négligeable devant V_1 et V_2 et on supposera le processus quasi-stationnaire.

- 1) Trouver l'expression du flux molaire de A.
- 2) Ecrire le bilan molaire de A (microscopique).
- 3) Calculer le coefficient de diffusion D_{AB} .



Exercice 12

Considérons la contre-diffusion équimolaire du toluène et du benzène dans une colonne de distillation. A une hauteur donnée de la colonne, la vapeur qui monte au centre contient 85,3 % en mole de benzène et le film liquide qui descend le long de la paroi, contient 70 % en mole de benzène. La température en ce point vaut $86,8^\circ\text{C}$. La couche de diffusion qui représente la résistance diffusionnelle au transfert de masse entre le film liquide et le courant de gaz (côté gaz) est formée d'une couche de gaz (toluène-benzène) de 2,54 mm d'épaisseur.

Calculer la densité de flux du toluène échangé entre la vapeur et le liquide, en régime stationnaire, si la colonne fonctionne à pression atmosphérique et si la diffusivité est égale à $5,06 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$. La pression de vapeur du toluène à $86,8^\circ\text{C}$ est de $4,914 \cdot 10^4\text{ Pa}$. On néglige la courbure de la colonne et on néglige la diffusion dans la phase liquide qui est considérée idéale.

Exercice 13

Un bouchon de caoutchouc de 20 mm d'épaisseur et de 300 mm^2 de section est utilisé pour maintenir du CO_2 à 25°C et 5 atm dans un réservoir de 10 litres.

- 1- Calculer le débit massique initiale de CO_2 perdu par le bouchon.
- 2- Quelle sera la réduction de la pression en 30 jours ?

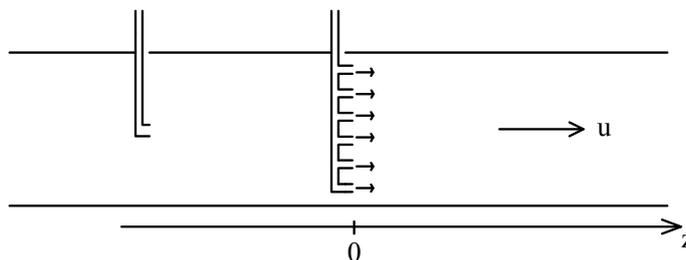
Le régime est quasi-stationnaire et la solubilité du CO_2 dans le caoutchouc est $\mathcal{S} = 2,98\text{ mol}/\text{m}^3\text{atm}$ et la diffusivité du CO_2 dans le caoutchouc est $D_{AB} = 0,11 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$

Exercice 14

On dépose sur une paroi une couche de peinture de 0,2 mm d'épaisseur composée d'un solvant A très volatil et d'un constituant B non volatil. On soumet la paroi peinte à un courant d'air suffisant pour éliminer rapidement le solvant dès son évaporation. Sachant que la concentration du solvant à la surface du front de séchage est égale à celle dans le liquide, calculer, en négligeant la convection, le temps au bout duquel le front de séchage aura atteint la paroi sous la peinture. Le régime est quasi-stationnaire et la diffusivité du solvant dans la peinture est $D_{AB} = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Calculer le temps au bout duquel il ne reste que 1% de la concentration initiale de solvant au contact du mur.

Exercice 15

On réalise un écoulement laminaire-piston d'azote TPN en régime permanent dans une conduite cylindrique. A l'abscisse $z=0$, on injecte, à concentration constante C_0 , de l'hydrogène. Cette injection se fait à l'aide d'un "peigne" comportant un grand nombre de petits trous de sorte que la concentration homogène de H_2 soit uniforme dans toute section située en aval de l'injecteur. En amont de l'injecteur, à l'abscisse z (négative), on place une sonde de prélèvement pour mesurer la concentration locale de H_2 . Quand l'appareil a atteint le régime stationnaire, celle-ci demeure constante dans le temps.



- 1) Déterminer la variation de concentration de H_2 en fonction de l'abscisse z (négative).
- 2) Déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'azote à partir des données expérimentales suivantes :

$$C_z/C_0 = 10^{-3} \quad \text{pour} \quad z = 10,2 \text{ cm} \quad (\text{en } z = 0, C = C_0)$$

La vitesse d'écoulement est $u=u^*=0,5 \text{ cm/s}$.

Exercice 16

Une méthode de séparation de l'hélium d'un gaz naturel par diffusion est basée sur le fait que le pyrex est pratiquement imperméable à tous les gaz sauf à l'hélium. Une bouteille cylindrique en pyrex de hauteur L renferme ce gaz, considéré comme parfait, à la pression P et à la température T . Il contient 1 % en moles d'hélium qui diffuse à travers les parois et est immédiatement récupéré.

- 1) Trouver l'expression du flux molaire de diffusion de l'hélium à travers le pyrex (on supposera la concentration en hélium constante dans la bouteille).

2) Calculer la quantité d'hélium récupérée par unité de temps (en nombre de moles par heure et en gramme par heure).

On négligera la diffusion par les bases de la bouteille.

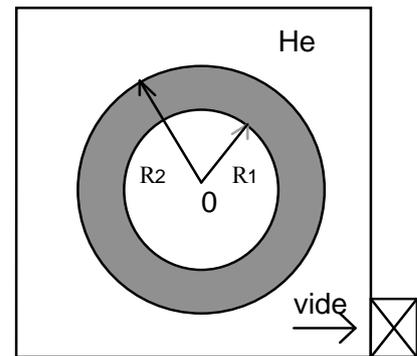
On donne :

Solubilité de l'hélium dans le pyrex :

$$\mathcal{S} = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3\text{bar.}$$

$$P = 2 \text{ atm} \quad L = 4 \text{ m} \quad T = 800 \text{ K} \quad R = 0,082 \text{ l atm/mol K}$$

$$R_1 = 50 \text{ cm} \quad R_2 = 50,5 \text{ cm} \quad D_{AB} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$



Exercice 17

Considérons une bille de naphthalène de rayon initiale R qui se sublime dans l'air (stagnant) en régime quasi-stationnaire. Si ρ et D_{AB} sont constants, montrer que le nombre de Sherwood Sh vaut 2.

$$\text{avec } Sh = \frac{2kr_s}{D_{AB}} \quad ; \quad k \text{ est défini par } \phi_{As} = k(\bar{C}_{As} - \bar{C}_{A\infty}) \text{ (flux à la surface de la bille)}$$

avec r_s rayon de la bille à un instant t .

1- Calculer la densité de flux de sublimation initiale.

2- Au bout de combien de temps le diamètre s'est-il réduit de moitié?

Application numérique :

La pression de vapeur du naphthalène à 20°C est approximativement 2 mmHg. La bille qui est suspendue dans l'air immobile à un diamètre de 1 cm.

$$D_{AB} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad \rho_s = 1150 \text{ kg/m}^3 \text{ (solide)} \quad M = 106 \text{ g/mol}$$

La couche de diffusion a une épaisseur infinie. On donne en coordonnées sphériques :

$$\vec{\text{grad}} = \left(\frac{\partial}{\partial r} ; \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} ; \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\text{div } \vec{V} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 V_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (V_\varphi)$$

Exercice 18

De petites bulles d'un gaz pur de diamètre d_0 sont injectées dans un liquide dans lequel elles montent très lentement en diminuant de volume du fait de la dissolution du gaz dans le liquide. On réalise une série d'expériences et on observe que le temps de dissolution complète de la bulle, soit t , est proportionnel à d_0^2 . Justifier ceci théoriquement en supposant le régime quasi-stationnaire et en négligeant la convection. La couche de diffusion en phase liquide à une épaisseur égale à $3r_0$. On a mesuré d_0^2/t et on a trouvé qu'il était égal à $25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Calculer la valeur de la diffusivité du gaz dissout dans le liquide connaissant la valeur du coefficient de partage $m=0,5$ (concentration dans le gaz divisée par la concentration à l'interface côté liquide).

Exercice 19

Soit un gaz A diffusant à travers un gaz B de façon stationnaire et unidirectionnelle (et B à travers A). Si la longueur de diffusion est L et les fractions molaires de A aux extrémités sont x_{A0} et x_{AL} , trouver l'expression de ϕ_A^* . Pour utiliser cette expression, il est nécessaire de connaître une relation entre ϕ_A^* et ϕ_B^* . Ce sont les conditions expérimentales qui la fixent. Par exemple, si on craque du méthane sur un catalyseur suivant la réaction : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$

et si on est sûr que $\text{CH}_4(\text{A})$ diffuse vers le catalyseur et $\text{H}_2(\text{B})$ rétrodiffuse, trouver cette relation et l'expression de ϕ_A^* .

Autre exemple : si un gaz diffuse vers un catalyseur pour s'y dimériser au contact, trouver ϕ_A^* .

Solutions du chapitre III

Exercice 1

Il existe donc un terme de convection de bas en haut qui compense le terme de diffusion.

Le gaz B est donc stagnant ($\vec{\phi}_A^* = \vec{0}$).

La diffusion étant unidirectionnelle, on aura :

$$\vec{\phi}_A^* = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \phi_A^* \end{pmatrix} \quad \overline{\text{grad}}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial y_A / \partial z \end{pmatrix}$$

Suivant z, on a donc :

$$\phi_A^* = y_A \phi_A^* - CD_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z} \quad (\text{II.1})$$

Comme le régime est, en plus, quasi-stationnaire ($\frac{\partial}{\partial t} \cong 0$), on aura : $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{d}{dz}$

$$(\text{II.1}) \Leftrightarrow \phi_A^* (1 - y_A) = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} \Leftrightarrow \phi_A^* dz = -CD_{AB} \frac{dy_A}{1 - y_A}$$

En intégrant dans la zone de diffusion, on obtient :

$$\int_{\delta}^{\ell} \phi_A^* dz = - \int_{y_{A1}}^{y_{A0}} CD_{AB} \frac{dy_A}{1 - y_A} \quad (\text{II.2})$$

La pression totale et la température étant constantes, C et D_{AB} sont constants ($C = \frac{P}{RT}$).

Par ailleurs, l'équation de conservation de A s'écrit :

$$\text{div} \vec{\phi}_A^* - r_A^* + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$$

avec
$$\begin{cases} r_A^* = 0 \text{ (pas de production)} \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} \cong 0 \text{ (régime quasi - stationnaire)} \end{cases}$$

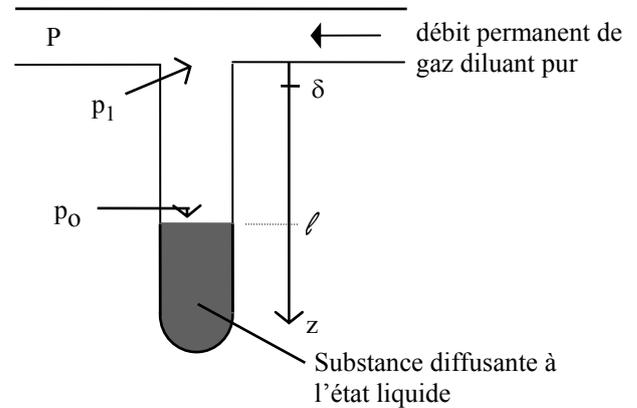
On obtient :

$$\overline{\text{div}} \vec{\phi}_A^* = \frac{\partial \phi_{Az}^*}{\partial z} = \frac{d\phi_A^*}{dz} = 0 \Rightarrow \phi_A^* = \text{constante}$$

L'équation (II.2) devient :

$$\phi_A^* \int_{\delta}^{\ell} dz = -CD_{AB} \int_{y_{A1}}^{y_{A0}} \frac{dy_A}{1 - y_A} \rightarrow \phi_A^* (\ell - \delta) = CD_{AB} \text{Log} \frac{1 - y_{A0}}{1 - y_{A1}}$$

En utilisant les pressions, on obtient :

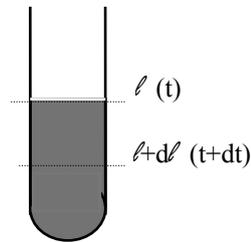


avec $y_{A0} = \frac{p_0}{P}$, $y_{A1} = \frac{p_1}{P}$

$$\phi_A^* = \frac{PD_{AB}}{RT(\ell - \delta)} \text{Log} \frac{P - p_0}{P - p_1} \quad (\text{équation de STEPHAN})$$

b) Ecrivons le bilan de matière à la surface du liquide entre l'instant t et l'instant t+dt :

$$\left(\begin{array}{l} \text{La quantité de A} \\ \text{liquide qui a disparu} \\ \text{pendant dt} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{La quantité de A} \\ \text{vapeur qui a diffusé} \\ \text{pendant dt} \end{array} \right)$$



Soit :

$$dN_{A\ell} = C_{A\ell} dV = \frac{1}{v_1} S d\ell = -\phi_A^* S dt \quad (\text{II.3})$$

$C_{A\ell}$: concentration de A à l'état liquide

S: section du tube

Dans l'expression du flux, tout est constant dans le temps sauf ℓ qui varie lentement. On peut donc écrire :

$$\phi_A^* = \frac{K}{\ell - \delta} \quad (K \text{ est une constante})$$

L'équation (II.3) devient :

$$\frac{1}{v_1} d\ell = -\frac{K}{\ell - \delta} dt \Leftrightarrow (\ell - \delta) d\ell = -Kv_1 dt$$

On intègre entre l'instant initial et l'instant final, soit :

$$\int_{\ell_0}^{\ell} (\ell - \delta) d\ell = -Kv_1 \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{2} ((\ell - \delta)^2 - (\ell_0 - \delta)^2) = -Kv_1 t$$

$$(\ell - \delta + \ell_0 - \delta)(\ell - \delta - \ell_0 + \delta) = -2Kv_1 t \Leftrightarrow (\ell + \ell_0 - 2\delta)(\ell - \ell_0) = -2Kv_1 t$$

$$(\ell + \ell_0 - 2\delta - \ell_0 + \ell_0)\Delta\ell = -2Kv_1 t \Leftrightarrow (\Delta\ell - 2\delta + 2\ell_0)\Delta\ell = -2Kv_1 t$$

$$\Delta\ell = -2Kv_1 \frac{t}{\Delta\ell} - 2(\ell_0 - \delta)$$

On obtient donc une droite $\Delta\ell = f\left(\frac{t}{\Delta\ell}\right)$ de pente $(-2Kv_1)$ et d'ordonnée à l'origine $(-2(\ell_0 - \delta))$

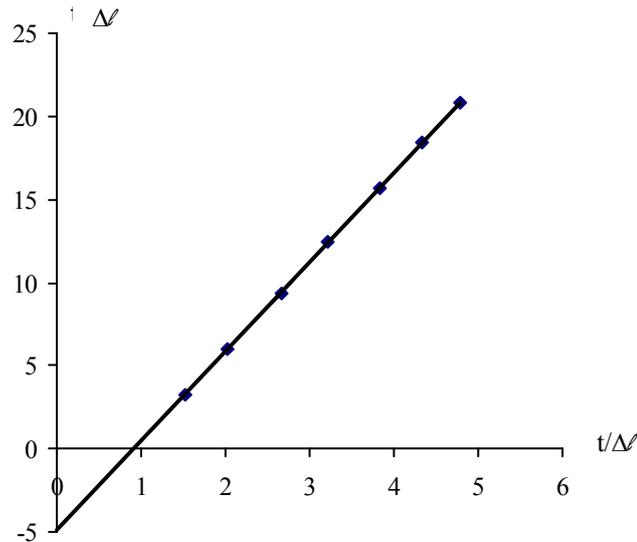
c) La figure ci-dessous représente la courbe expérimentale qui est une droite. L'exploitation de cette droite donne :

$$-2Kv_1 = a \cong 5,4 \text{ cm}^2 / \text{h} \quad \text{et} \quad -2(\ell_0 - \delta) = b \cong -4,9 \text{ cm}$$

$$a = -2Kv_1 = -\frac{2PD_{AB}v_1}{RT} \text{Ln} \frac{P - p_0}{P - p_1} \Rightarrow D_{AB} = -\frac{aRT}{2Pv_1 \text{Ln} \frac{P - p_0}{P - p_1}}$$

$$D_{AB} = -\frac{5,4 \times 82 \times 304,4}{2 \times \frac{770}{760} \times 117,05 \times 3600 \times \text{Ln} \frac{770 - 645}{770 - 0}} = 0,086 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$b = -2(\ell_0 - \delta) \Rightarrow \delta = \ell_0 + \frac{b}{2} = 2,75 - \frac{4,9}{2} = 0,3 \text{ cm}$$



La valeur de δ étant égale à 30 fois la précision de mesure, elle est donc significative et ne peut être négligée.

Exercice 2

On utilise la solution de l'exercice 1 en prenant $\delta = 0$. Soit :

$$\phi_A^* = \frac{PD_{AB}}{RTl} \text{Log} \frac{P - p_{A0}}{P - p_{A1}} = \frac{K}{l}$$

Le bilan de matière entre les instants t et $t+dt$ donne :

$$dN_{A1} = C_{A1}dV = \frac{\rho_1}{M_A} S \cdot dl = -\phi_A^* S \cdot dt = -\frac{K}{l} S \cdot dt$$

On intègre entre $t=0$ et $t=t$:

$$\int_{l_0}^l dl = -\frac{KM_A}{\rho_1} \int_0^t dt \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2}(l^2 - l_0^2) = -\frac{KM_A}{\rho_1} t$$

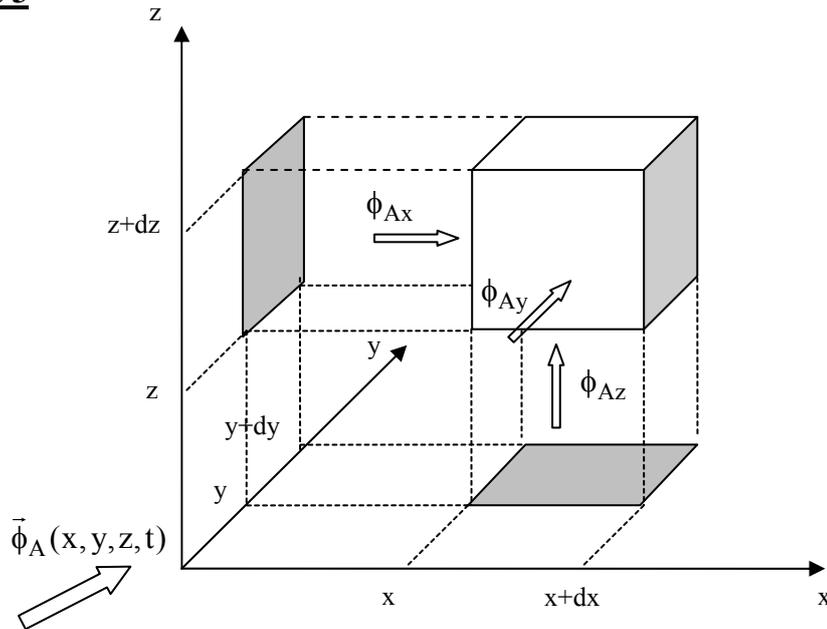
ce qui donne :

$$t = -\frac{\rho_1}{2KM_A} (l^2 - l_0^2) = -\frac{\rho_1 RT}{2M_A PD_{AB} \text{Log} \frac{P - p_{A0}}{P - p_{A1}}} (l^2 - l_0^2)$$

avec $l = l_0 + \Delta l = 2,4 + 2 = 4,4 \text{ cm}$

A.N. :

$$t = -\frac{0,79 \times 0,082 \times 291,8}{2 \times \frac{764}{760} \times 0,0944 \times 58 \times \text{Log} \frac{764 - 170}{764 - 0}} \times ((4,4)^2 - (2,4)^2) = 92788 \text{ s} = 25 \text{ h } 46 \text{ mn } 28 \text{ s}$$

Exercice 3

Considérons un volume élémentaire de contrôle ($dx \cdot dy \cdot dz$) à l'intérieur d'un réacteur chimique ouvert et écrivons le bilan massique d'un constituant A à l'intérieur de ce volume:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{entrant} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{sortant} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{produit} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A} \\ \text{accumulé} \end{array} \right\}$$

Le volume élémentaire étant imaginaire, ses frontières peuvent être traversées par la matière. A cet effet, pour les débits entrant et sortant, on doit tenir compte des 3 directions.

- Débit de A entrant:

$$\phi_{Ax}(x, y, z, t) \cdot dydz + \phi_{Ay}(x, y, z, t) \cdot dx dz + \phi_{Az}(x, y, z, t) \cdot dx dy$$

- Débit de A sortant:

$$\phi_{Ax}(x + dx, y, z, t) \cdot dydz + \phi_{Ay}(x, y + dy, z, t) \cdot dx dz + \phi_{Az}(x, y, z + dz, t) \cdot dx dy$$

- Débit de A produit:

$$dR_A = r_A dx dy dz \quad (r_A \text{ étant le débit volumique de A produit par réaction chimique})$$

- Débit de A accumulé

$$\frac{\partial}{\partial t} (dm_A) = \frac{\partial}{\partial t} (\bar{C}_A dx dy dz) = \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} dx dy dz$$

(débit de A entrant) – (débit de A sortant) =

$$(\phi_{Ax}(x + dx) - \phi_{Ax}(x)) dy dz + (\phi_{Ay}(y + dy) - \phi_{Ay}(y)) dx dz + (\phi_{Az}(z + dz) - \phi_{Az}(z)) dx dy$$

en utilisant un développement limité et en négligeant les termes de second ordre et plus, on obtient :

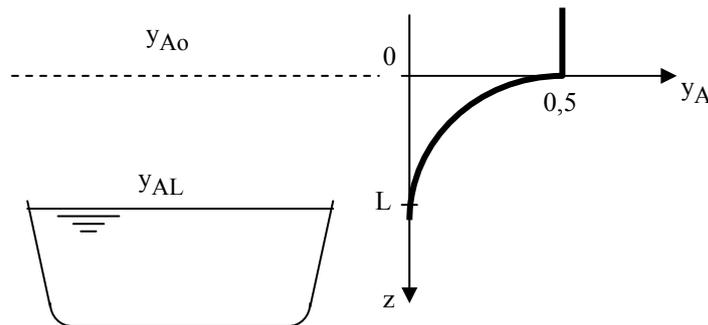
$$-\frac{\partial\phi_{Ax}}{\partial x} dx dy dz - \frac{\partial\phi_{Ay}}{\partial y} dy dx dz - \frac{\partial\phi_{Az}}{\partial z} dz dx dy = -\left(\frac{\partial\phi_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial\phi_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial\phi_{Az}}{\partial z}\right) dx dy dz$$

Ecrivons le bilan après avoir divisé tous les termes par l'expression $dx dy dz$:

$$-\left(\frac{\partial\phi_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial\phi_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial\phi_{Az}}{\partial z}\right) + r_A = \frac{\partial\bar{C}_A}{\partial t} \Leftrightarrow -\text{div}\vec{\phi}_A + r_A = \frac{\partial\bar{C}_A}{\partial t}$$

Exercice 4

Nous avons diffusion de l'ammoniac dans l'air stagnant en régime stationnaire. En utilisant les résultats de l'exercice 1, on aura :



$$\phi_A^* \int_0^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A0}}^{y_{AL}} \frac{dy_A}{1-y_A} \rightarrow \phi_A^* = \frac{CD_{AB}}{L} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}} = \frac{PD_{AB}}{RTL} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}}$$

Application numérique:

$$\phi_A^* = \frac{1 \times 0,18}{82 \times 295 \times 0,1} \times \text{Log} \frac{1-0}{1-0,5} = 0,516 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^2\text{s}$$

Exercice 5

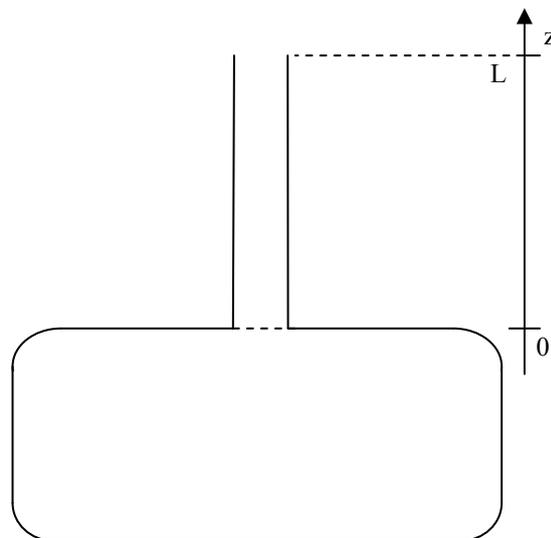
a) En considérant l'air insoluble dans l'éther, nous avons diffusion de la vapeur d'éther dans l'air stagnant. De plus, le réservoir étant très grand, le niveau liquide reste approximativement, constant. Nous avons donc, un régime stationnaire. Le débit d'évaporation est donné par l'intégrale de la densité de flux :

$$\dot{N}_A = \iint \vec{\phi}_A^* \cdot \vec{n} \cdot dS = \iint \phi_A^* dS$$

Le régime étant stationnaire, unidirectionnel et sans réaction chimique, le flux est donc constant. Ce qui donne :

$$\dot{N}_A = \phi_A^* \cdot S$$

L'expression du flux est donnée par l'équation de STEFAN (voir exercice1). On obtient donc :



$$\dot{N}_A = \frac{PD_{AB}}{RTL} \text{Log} \frac{P - p_{AL}}{P - p_{Ao}} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \text{Cte} \times \frac{d^2}{L}$$

Si on double le diamètre et la longueur du tube, on aura :

$$\dot{N}'_A = \text{Cte} \times \frac{(2d)^2}{2L} = 2 \times \text{Cte} \times \frac{d^2}{L}$$

Le débit doublera donc.

b) Le coefficient de diffusion s'obtient par l'expression du débit d'évaporation :

$$D_{AB} = \frac{4 \cdot \dot{N}_A \cdot RTL}{\pi \cdot d^2 \cdot P \cdot \text{Log} \frac{P - p_{AL}}{P - p_{Ao}}} = \frac{4 \times 223 \cdot 10^{-9} \times 82 \times 298 \times 50}{\pi \times 2^2 \times 1 \times \text{Log} \frac{760 - 0}{760 - 450}} = 0,0967 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Exercice 6

a) Faisons un bilan du CCl_4 (A) entre les instants t et t+dt (voir exercice 1) :

$$dm_{Al} = \rho_{Al} dV = \rho_{Al} S \cdot dl = -\phi_A S \cdot dt = -M_A \phi_A^* S \cdot dt$$

L'expression du flux est donnée par l'équation de STEFAN suivante :

$$\phi_A^* = \frac{PD_{AB}}{RTl} \text{Log} \frac{P - p_{Ao}}{P - p_{Al}} = \frac{K}{l} \quad (K = \text{Cte})$$

ce qui donne :

$$\rho_{Al} dl = -\frac{K \cdot M_A}{l} \cdot dt \Rightarrow \int_0^t dt = -\frac{\rho_{Al}}{K \cdot M_A} \int_{l_i}^{l_f} l \cdot dl$$

$$t = -\frac{\rho_{Al}}{2 \cdot K \cdot M_A} \left((l_f)^2 - (l_i)^2 \right) = -\frac{\rho_{Al} \cdot R \cdot T}{2 \cdot P \cdot D_{AB} \cdot M_A \cdot \text{Log} \frac{P - p_{Ao}}{P - p_{Al}}} \left((l_f)^2 - (l_i)^2 \right)$$

$$\Rightarrow D_{AB} = -\frac{\rho_{Al} \cdot R \cdot T}{2 \cdot P \cdot t \cdot M_A \cdot \text{Log} \frac{P - p_{Ao}}{P - p_{Al}}} \left((l_f)^2 - (l_i)^2 \right)$$

On a :

$$l_f = l_i + \Delta l = l_i + \frac{\Delta V}{S} = 17,1 + \frac{0,0208}{0,82} = 17,125 \text{ cm}$$

$$D_{AB} = -\frac{1,59 \times 82 \times 273}{2 \times \frac{755}{760} \times 10 \times 3600 \times 154 \times \text{Log} \frac{755 - 33}{755 - 0}} \left((17,125)^2 - (17,1)^2 \right) = 0,0628 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Exercice 7

Le but est de calculer le temps nécessaire à l'évaporation de l'eau de la tasse. On est dans la même configuration que l'exercice précédent, c'est-à-dire un régime quasi-stationnaire. Le temps est donné par :

$$t = - \frac{\rho_{Al} \cdot R \cdot T}{2 \cdot P \cdot D_{AB} M_A \text{Log} \frac{P - p_{Ao}}{P - p_{Al}}} \left((l_f)^2 - (l_i)^2 \right)$$

Nous avons :

$$l_i = 1 \text{ cm} \quad \text{et} \quad l_f = 4 \text{ cm}$$

$$p_{Al} = y_{Al} \cdot P = 0,0032 \times 760 = 2,432 \text{ mmHg}$$

ce qui donne :

$$t = - \frac{1 \times 82 \times 293 \times (4^2 - 1^2)}{2 \times 1 \times 0,261 \times 18 \times \text{Log} \frac{760 - 15,76}{760 - 2,432}} = 2160915 \text{ s} = 25 \text{ j} 00 \text{ h} 15 \text{ mn} 15 \text{ s}$$

On peut dire que le temps estimé par le détective est assez précis.

Exercice 8

En phase liquide, on néglige souvent, le terme de convection lorsque celle-ci est naturelle. Par ailleurs, la concentration totale n'est pas constante comme pour les gaz ($C = P/RT$), aussi, on utilise souvent les grandeurs massiques. Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, on a (loi de Fick) :

$$\phi_A = -\rho \cdot D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial z} = -\rho \cdot D_{AB} \frac{d\omega_A}{dz}$$

ce qui donne :

$$\int_0^L \phi_A dz = -D_{AB} \int_{\omega_{Ao}}^{\omega_{AL}} \rho \cdot d\omega_A$$

Le régime étant stationnaire, unidirectionnelle est sans réaction chimique, le flux est constant. Par contre, la masse volumique de la solution n'est pas constante. Pour pouvoir intégrer et obtenir l'expression du flux de diffusion, on prend une valeur moyenne de ρ , soit :

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_o + \rho_L}{2} = \frac{1,012 + 1,0032}{2} = 1,0076 \text{ g/cm}^3$$

l'intégrale donnant le flux devient :

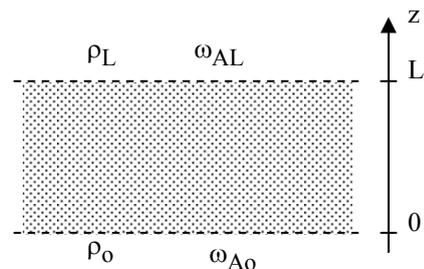
$$\phi_A \int_0^L dz = -D_{AB} \bar{\rho} \int_{\omega_{Ao}}^{\omega_{AL}} d\omega_A \Rightarrow \phi_A = \frac{\bar{\rho} \cdot D_{AB}}{L} (\omega_{Ao} - \omega_{AL})$$

$$\text{A.N. : } \phi_A = \frac{1,0076 \times 0,95 \cdot 10^{-5}}{0,1} \times (0,09 - 0,03) = 0,0579 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$$

Autre méthode :

ρ étant presque constant, on peut écrire : $\rho \cdot d\omega_A \cong d(\rho \omega_A)$

l'expression donnant le flux s'écrit :



$$\phi_A \int_0^L dz = -D_{AB} \int_{\rho_0 \omega_{A0}}^{\rho_L \omega_{AL}} d(\rho \omega_A) \Rightarrow \phi_A = \frac{D_{AB}}{L} (\rho_0 \omega_{A0} - \rho_L \omega_{AL})$$

A.N. :
$$\phi_A = \frac{0,95 \cdot 10^{-5}}{0,1} \times (1,012 \times 0,09 - 1,0032 \times 0,03) = 0,579 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2\text{s}$$

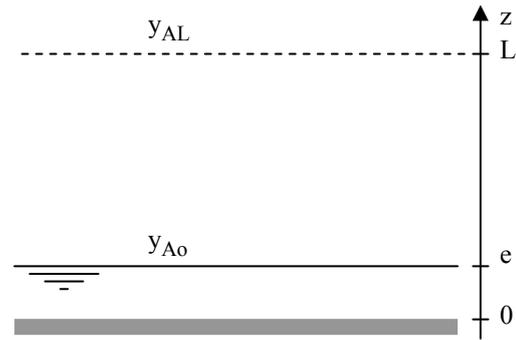
Exercice 9

1) Trouvons l'expression de la fraction molaire y_A en fonction du rapport massique \bar{Y}_A :

$$y_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_B/M_B}$$

On divise le numérateur et le dénominateur par m_B :

$$y_A = \frac{\bar{Y}_A/M_A}{\bar{Y}_A/M_A + 1/M_B} = \frac{\bar{Y}_A M_B}{\bar{Y}_A M_B + M_A}$$



$$y_{A0} = \frac{0,0189 \times 29}{0,0189 \times 29 + 18} = 0,0295$$

$$y_{AL} = \frac{0,002 \times 29}{0,002 \times 29 + 18} = 0,0032$$

2) On considère le mélange gazeux (air-vapeur d'eau) comme parfait :

$$C = \frac{P}{RT} = \frac{1}{0,082 \times 298} = 0,0409 \text{ mol/l}$$

3) Nous avons un régime stationnaire (ou quasi-stationnaire), unidirectionnel et sans réaction chimique; ce qui donne un flux constant (ou quasi-constant). Soit :

$$\phi_A^* \int_e^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A0}}^{y_{AL}} \frac{dy_A}{1-y_A} \rightarrow \phi_A^* = \frac{CD_{AB}}{L-e} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}} = \frac{PD_{AB}}{RT(L-e)} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}}$$

soit :
$$\phi_A^* = \frac{K}{L-e} \text{ (K étant une constante)}$$

3) Le bilan molaire de l'eau entre les instants t et $t+dt$ donne (voir exercice 1) :

$$dN_{Al} = C_{Al} dV = \frac{\rho_l}{M_A} S \cdot de = -\phi_A^* S \cdot dt = -\frac{K}{L-e} S \cdot dt$$

a) Régime stationnaire

Dans le cas d'un régime stationnaire, le flux d'évaporation est considéré constant et on le prend égal à sa valeur initiale (soit : $L - e = L - e_0 = 5 \text{ mm}$)

$$\frac{\rho_1}{M_A} S.de = -\phi_A^* S.dt = -\frac{K}{L-e} S.dt \Rightarrow \frac{\rho_1}{M_A} .de = -\frac{K}{L-e_0} .dt \Rightarrow \int_0^t dt = -\frac{\rho_1}{M_A K} (L-e_0) \int_{e_0}^0 de$$

a.n. : calculons la constante K

$$K = C.D_{AB} .\text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}} = 0,0409 .10^{-3} \times 0,26 \times \text{Log} \frac{1-0,00}{1-0,0032} = -0,284 .10^{-6} \text{ mol/cm.s}$$

$$t = \frac{\rho_1}{M_A K} (L-e_0) .e_0 = \frac{1}{18 \times 0,284 .10^{-6}} \times 0,5 \times 0,1 = 9781 \text{ s}$$

b) Régime quasi-stationnaire

En régime quasi-stationnaire, on prend en considération la variation de e en fonction du temps, soit :

$$\int_0^t dt = -\frac{\rho_1}{M_A K} \int_{e_0}^0 (L-e).de \Rightarrow t = \frac{\rho_1}{2M_A K} \left[(L-e)^2 \right]_{L-e_0}^L$$

$$\text{a.n. : } t = \frac{1}{2 \times 18 \times 0,284 .10^{-6}} \left[(0,6)^2 - (0,5)^2 \right] = 10759 \text{ s}$$

Exercice 10

1- Le gaz B étant prisonnier entre les deux membranes, il est donc stagnant ($\phi_B^* = 0$). On obtient, d'après les exercices précédents :

$$\phi_A^* \int_0^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A0}}^{y_{AL}} \frac{dy_A}{1-y_A} \rightarrow \phi_A^* = \frac{CD_{AB}}{L} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}} = \frac{PD_{AB}}{RTL} \text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}}$$

2- Le bilan massique de A entre les instants t et t+dt s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A récupéré} \\ \text{durant dt} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{débit de A qui} \\ \text{a diffusé durant dt} \end{array} \right\}$$

$$\text{soit : } dm_A = \phi_A .S.dt = M_A .\phi_A^* .S.dt$$

En régime stationnaire, l'intégration du bilan donne :

$$m_A = M_A .\phi_A^* .S.t \Leftrightarrow t = \frac{m_A}{M_A .\phi_A^* .S} = \frac{m_A RTL}{M_A PD_{AB} S .\text{Log} \frac{1-y_{AL}}{1-y_{A0}}}$$

$$\text{a.n. : } t = \frac{10 \times 82 \times 298 \times 30}{44 \times 1 \times 0,965 \times 80 \times \text{Log} \frac{1-0,04}{1-0,10}} = 33440 \text{ s}$$

Exercice 11

1) Hypothèse : on suppose la concentration homogène dans chaque ballon (présence d'agitation), ce qui veut dire que la zone de diffusion se limite au tube. On a donc une diffusion unidirectionnelle.

Le système étant fermé, la vitesse du barycentre u^* est donc nulle et on a une contre-diffusion équimolaire. Soit :

$$\phi_A^* = C_A u^* + J_A = J_A = -CD_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z} = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad (\text{régime quasi-stationnaire})$$

La température T et la pression totale P étant constantes, C et D_{AB} sont constants. De plus, le flux est quasi-constant (d'après l'équation de conservation de A). L'expression du flux est obtenue par intégration :

$$\phi_A^* \int_0^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A1}}^{y_{A2}} dy_A \rightarrow \phi_A^* = \frac{CD_{AB}}{L} (y_{A1} - y_{A2}) = \frac{D_{AB}}{L} (C_{A1} - C_{A2})$$

2) Exprimons le bilan molaire de A entre les instants t et $t+dt$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de A} \\ \text{qui quitte } V_1 \\ \text{durant } dt \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de A} \\ \text{qui diffuse dans} \\ \text{le tube durant } dt \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de A} \\ \text{qui arrive dans} \\ V_2 \text{ durant } dt \end{array} \right\}$$

ce: qui donne

$$-dN_{A1} = -V_1 dC_{A1} = \phi_A^* S dt = dN_{A2} = V_2 dC_{A2}$$

- le signe (-) est dû au fait que lorsque t_1 augmente, N_{A2} augmente et N_{A1} diminue
- S étant la section du tube capillaire

3) Pour obtenir D_{AB} , on intègre le bilan entre $t=0$ et $t=66 \text{ h } 42 \text{ min}$

$$V_2 dC_{A2} = \phi_A^* S dt = \frac{D_{AB} S}{L} (C_{A1} - C_{A2}) \Rightarrow \int_0^{t_1} dt = \frac{V_2 L}{S D_{AB}} \int_{C_{A20}}^{C_{A2t}} \frac{dC_{A2}}{C_{A1} - C_{A2}}$$

On ne peut intégrer le second membre puisque C_{A1} est variable; on doit donc exprimer C_{A1} en fonction de C_{A2} et ceci est possible en intégrant le premier et le dernier terme du bilan entre 0 et t :

$$\text{Soit : } -V_1 \int_{C_{A10}}^{C_{A1}} dC_{A1} = V_2 \int_{C_{A20}}^{C_{A2}} dC_{A2} \Leftrightarrow C_{A10} - C_{A1} = C_{A2} - C_{A20} \quad (V_1 = V_2)$$

$$\text{Ce qui donne : } C_{A1} = C_{A10} - C_{A2} \quad (C_{A20} = 0)$$

$$\text{On aura : } \int_0^{t_1} dt = \frac{V_2 L}{S D_{AB}} \int_{C_{A20}}^{C_{A2t}} \frac{dC_{A2}}{C_{A10} - 2C_{A2}} \Leftrightarrow t_1 = -\frac{1}{2} \frac{V_2 L}{S D_{AB}} \text{Log} \frac{C_{A10} - 2C_{A2t}}{C_{A10} - 2C_{A20}}$$

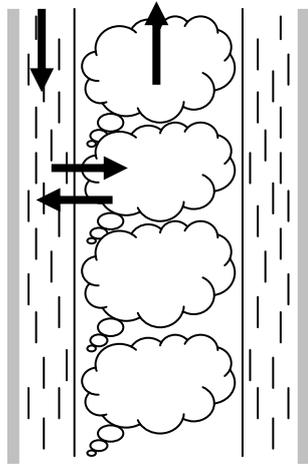
$$\text{avec } C_A = \frac{P_A}{RT} \quad \text{ce qui donne : } t_1 = -\frac{1}{2} \frac{4V_2 L}{\pi d^2 D_{AB}} \text{Log} \frac{P_{A10} - 2P_{A2t}}{P_{A10} - 2P_{A20}}$$

a.n. :

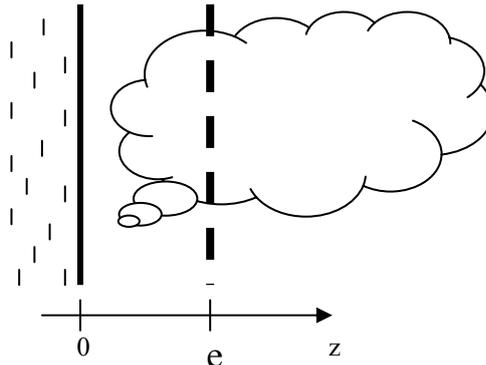
$$D_{AB} = -\frac{2V_2 L}{\pi d^2 t_1} \text{Log} \frac{P_{A10} - 2P_{A2t}}{P_{A10} - 2P_{A20}} = -\frac{2 \times 10^3 \times 10}{\pi \times (0,2)^2 \times 240120} \text{Log} \frac{1 - 2 \times 0,189}{1 - 2 \times 0} = 0,314 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Exercice 12

En raison de l'épaisseur du film liquide tombant le long de la paroi de la colonne, on néglige sa courbure et on peut donc travailler en coordonnées cartésiennes.



Le schéma ci-contre montre le sens d'écoulement du liquide et du gaz ainsi que le sens du transfert de matière entre les deux phases. On a affaire à une contre-diffusion équimolaire ($\phi_T^* = -\phi_B^*$) ce qui implique que le terme de convection est nul ($u^*=0$).



Nous avons donc une diffusion unidirectionnelle et stationnaire dans la couche de gaz d'épaisseur e adjacente au film liquide. Le flux de diffusion est donc constant. L'expression du flux du toluène est donnée par :

$$\phi_T^* = C_T u^* + J_T = J_T = -CD_{BT} \frac{\partial y_T}{\partial z} = -CD_{BT} \frac{dy_T}{dz}$$

La température au point considéré ainsi que la pression sont constantes. Ce qui implique que C et D_{BT} sont constants. On obtient :

$$\phi_T^* \int_0^e dz = -CD_{BT} \int_{y_{T0}}^{y_{Te}} dy_T \rightarrow \phi_T^* = \frac{CD_{BT}}{e} (y_{Te} - y_{T0}) = \frac{PD_{BT}}{RTe} (y_{Te} - y_{T0})$$

y_{Te} étant égal à $(1 - 0,853)$ soit $14,7\%$, cherchons la valeur de y_{T0} . La solution étant idéale, on applique la loi de Raoult à l'interface gaz-liquide.

$$p_{T0} = y_{T0}P = x_T P_T^0 = (1 - x_B)P_T^0 \Rightarrow y_{T0} = (1 - x_B) \frac{P_T^0}{P} = (1 - 0,7) \times \frac{4,914 \cdot 10^4}{1,013 \cdot 10^5} = 0,145$$

Le flux du toluène est obtenu par :

$$\phi_T^* = \frac{1 \times 5,06 \cdot 10^{-6}}{0,082 \cdot 10^{-3} \times 378,3 \times 0,00254} (0,147 - 0,145) = 1,284 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$$

Etant donné le signe, le toluène diffuse du gaz vers le liquide

Exercice 13

Le CO_2 présent dans le réservoir se dissout d'abord, à la surface interne du bouchon puis diffuse à travers ce dernier. A l'interface gaz-solide, nous avons équilibre entre le CO_2 dissout à la surface et le CO_2 libre dans la phase gazeuse. A l'extérieur, la pression partielle de CO_2 peut être négligée en raison de la dilution avec l'air ambiant.

Hypothèses :

La diffusion ayant lieu dans la phase solide, on peut négliger le terme de convection ($u = u^* \approx 0$).

Par ailleurs, dans le domaine de diffusion représenté par le bouchon, la diffusivité est supposée constante, de même que la concentration totale (le caoutchouc étant la matière qui domine).

A l'interface gaz-solide, on a la relation suivante :

$$C_A = \mathcal{S} \cdot P_A$$

1) D'après ce qui précède, et compte tenu que le régime est quasi-stationnaire et unidirectionnel, le flux de diffusion est constant et on peut écrire :

$$\dot{m}_A = \phi_A S = M_A \phi_A^* S$$

Cherchons l'expression de ϕ_A^* :

$$\phi_A^* \cong J_A = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Rightarrow \phi_A^* \int_0^L dz = -D_{AB} \int_{C_{Ai}}^{C_{Ae}} dC_A$$

ce qui donne :

$$\phi_A^* = \frac{D_{AB}}{L} (C_{Ai} - C_{Ae}) = \frac{D_{AB} \mathcal{S}}{L} (P_{Ai} - P_{Ae})$$

$$\dot{m}_A = \frac{M_A D_{AB} \mathcal{S}}{L} (P_{Ai} - P_{Ae}) S$$

A $t=0$, $P_{Ai} = P_{Aio} = 5 \text{ atm}$

Le débit massique initiale est donné par :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{A0} &= \frac{M_A D_{AB} \mathcal{S}}{L} (P_{Aio} - P_{Ae}) S = \frac{44 \times 0,11 \cdot 10^{-9} \times 2,98}{0,02} \times (5 - 0) \times 3 \cdot 10^{-4} \\ &= 0,108 \cdot 10^{-8} \text{ g/s} = 3,894 \cdot 10^{-6} \text{ g/h} \end{aligned}$$

2) Faisons un bilan molaire du CO_2 entre les instants t et $t+dt$:

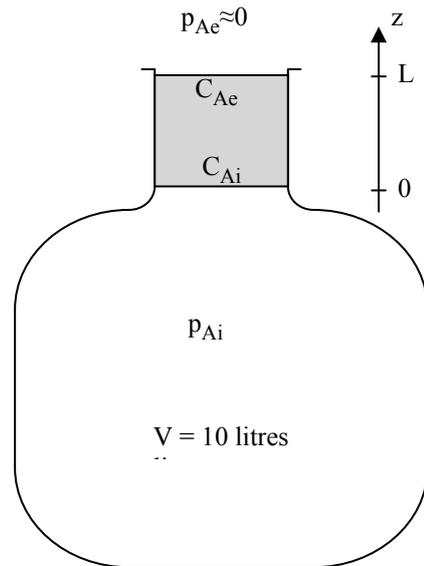
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{variation de la quantité} \\ \text{de } \text{CO}_2 \text{ dans le réservoir} \\ \text{durant } dt \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de } \text{CO}_2 \\ \text{qui diffuse à travers} \\ \text{le bouchon durant } dt \end{array} \right\}$$

ce qui donne :

$$dN_A^{(G)} = V \cdot dC_A^{(G)} = \frac{V}{RT} dP_{Ai} = -\phi_A^* S \cdot dt = -\frac{D_{AB} \mathcal{S} \cdot P_{Ai}}{L} S \cdot dt$$

On intègre entre $t=0$ et $t=30$ jours :

$$\frac{V}{RT} \int_{P_{Aio}}^{P_{Aif}} \frac{dP_{Ai}}{P_{Ai}} = -\frac{D_{AB} \mathcal{S} \cdot S}{L} \int_0^t dt \Leftrightarrow \text{Log} \frac{P_{Aif}}{P_{Aio}} = -\frac{D_{AB} \mathcal{S} \cdot R \cdot T \cdot S \cdot t}{V \cdot L}$$



$$\frac{P_{Aif}}{P_{Aio}} = \exp\left(-\frac{D_{AB} \rho R.T.S.t}{V.L}\right) \Rightarrow \frac{\Delta P_{Ai}}{P_{Ai}} = \frac{P_{Aio} - P_{Aif}}{P_{Aio}} = 1 - \frac{P_{Aif}}{P_{Aio}} = 1 - \exp\left(-\frac{D_{AB} \rho R.T.S.t}{V.L}\right)$$

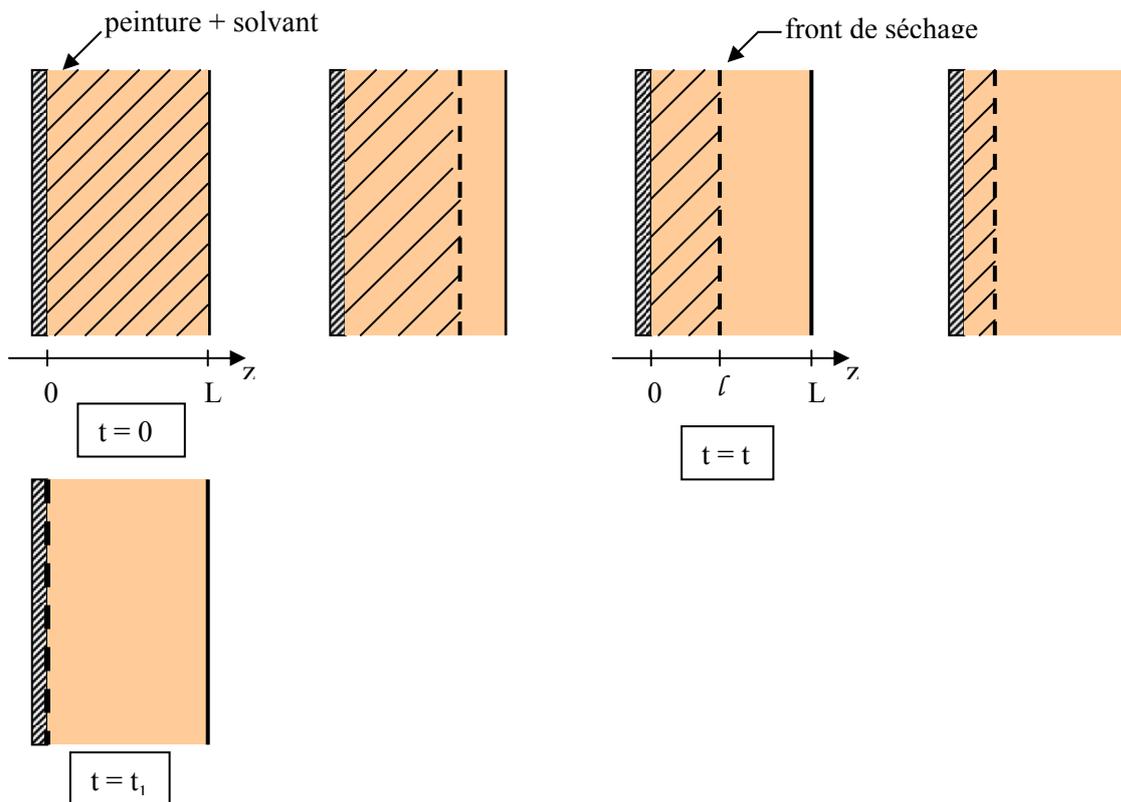
A.N. :

$$\frac{\Delta P_{Ai}}{P_{Ai}} = 1 - \frac{P_{Aif}}{P_{Aio}} = 1 - \exp\left(-\frac{0,11 \cdot 10^{-9} \times 2,98 \times 0,082 \cdot 10^{-3} \times 298 \times 3 \cdot 10^{-4} \times 30 \times 24 \times 3600}{10 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-2}}\right)$$

$$= 0,311 \cdot 10^{-4} = 0,311 \cdot 10^{-2} \%$$

Exercice 14

Nous avons diffusion du solvant A à travers la peinture (constituée par la partie non volatil) depuis l'intérieur jusqu'à l'interface avec l'air où le solvant s'évapore et disparaît instantanément en raison du courant d'air. La diffusion ayant lieu dans une phase liquide au repos, le terme de convection peut être négligé. De plus, nous supposons le coefficient de diffusion constant et la concentration totale constante (la quantité de solvant étant faible comparée à celle du constituant non volatil). Le régime est quasi-stationnaire et unidirectionnel et donc, le flux est quasi-constant. Nous représentons, ci-dessous, des schémas de la couche de peinture à différents instants.

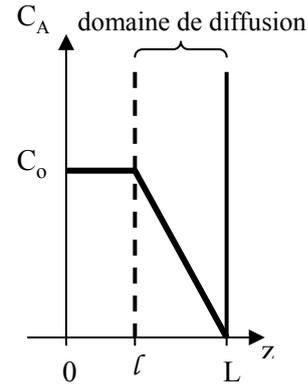


Nous reprenons le troisième schéma, correspondant à une date t quelconque, et nous représentons ci-contre, le profil de concentration du solvant dans la couche de peinture.

Compte tenu des hypothèses, l'expression différentielle du flux s'écrit :

$$\phi_A^* \cong J_A = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

$$\Rightarrow \phi_A^* \int_{\ell}^L dz = -D_{AB} \int_{C_0}^0 dC_A$$



ce qui donne :

$$\phi_A^* = \frac{D_{AB}}{L-\ell} (C_0 - 0) = \frac{D_{AB}C_0}{L-\ell}$$

Pour le calcul du temps t_1 , on doit faire un bilan du solvant entre les instants t et $t+dt$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{variation de la quantité} \\ \text{de solvant dans la couche} \\ \text{de peinture durant } dt \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{quantité de solvant} \\ \text{qui diffuse dans la} \\ \text{peinture durant } dt \end{array} \right\}$$

$$dN_A = -\phi_A^* S \cdot dt = -\frac{D_{AB}C_0}{L-\ell} S \cdot dt$$

Pour obtenir l'expression de dN_A , une explication moyennant un schéma est nécessaire. En effet, on a :

$$dN_A = N_A(t+dt) - N_A(t)$$

avec :

$$N_A(t+dt) = \iiint C(z, t+dt) dV = S \int_0^L C(z, t+dt) dz$$

c'est l'aire sous la courbe correspondant à la date $t+dt$ (c'est la surface du trapèze) :

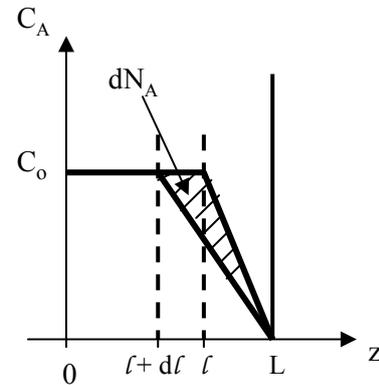
$$N_A(t+dt) = S \frac{L + \ell + d\ell}{2} C_0$$

de la même manière, on obtient :

$$N_A(t) = S \frac{L + \ell}{2} C_0$$

ce qui donne :

$$dN_A = \frac{C_0}{2} S \cdot d\ell = -\frac{D_{AB}C_0}{L-\ell} S \cdot dt$$



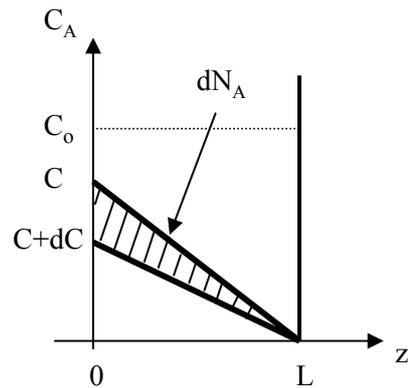
$$\Rightarrow \int_0^{t_1} dt = -\frac{1}{2D_{AB}} \int_L^0 (L-\ell) d\ell \Rightarrow t_1 = \frac{L^2}{4D_{AB}} = \frac{(0,2 \cdot 10^{-1})^2}{4 \times 2,2 \cdot 10^{-7}} = 454 \text{ s}$$

Pour calculer le temps au bout duquel la concentration en solvant à la paroi atteint 1 % en C_0 , on fait un autre bilan (cette fois-ci le domaine de diffusion est constant et égal à L).

$$dN_A = -\phi_A^* S dt = -\frac{D_{AB}C}{L} S dt$$

avec, comme précédemment :

$$dN_A = N_A(t + dt) - N_A(t) = S \cdot \frac{(C + dC)L}{2} - S \cdot \frac{CL}{2}$$



ce qui donne :

$$\frac{L \cdot dC}{2} = -\frac{D_{AB}C}{L} dt \Rightarrow \int_0^{t_2} dt = -\frac{L^2}{2D_{AB}} \int_{C_0}^{C_0/100} \frac{dC}{C}$$

$$t_2 = -\frac{L^2}{2D_{AB}} \text{Log} \frac{1}{100} = \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2}{2 \times 2,2 \cdot 10^{-7}} \text{Log}(100) = 4186 \text{ s}$$

Le temps total est obtenu en additionnant t_1 et t_2 , soit :

$$t = 454 + 4186 = 4640 \text{ s}$$

Exercice 15

1) L'hydrogène est transporté, par convection, vers les z positifs. Par contre, il a tendance à se déplacer dans les deux sens, par diffusion. Comme le régime est permanent, la concentration en hydrogène est constante en tout point (ne varie pas avec le temps). Cependant, il y a une différence entre ce qui se passe dans le domaine positif et dans le domaine négatif.

- $z > 0$:

Le terme de convection et le terme de diffusion sont de même signe (positif) ; ainsi, la concentration augmente durant la phase transitoire jusqu'à annulation du gradient de concentration et atteint la valeur stationnaire maximale de C_0 (la concentration de la source). On a :

$$\phi_A^* = C_0 u^* = \text{cte} \quad \text{et} \quad C(z) = C_0 = \text{cte}$$

- $z < 0$:

Le terme de convection et le terme de diffusion sont de sens opposés et dans ce cas, il y a compétition entre les deux. Au démarrage, le terme de diffusion est très élevé et domine le transport ; au fur et à mesure, il s'amenuise jusqu'à équilibrer le terme de convection. A ce moment, on atteint le régime stationnaire avec :

$$\phi_A^* = C_A u^* + J_A = C_A u^* - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} = 0$$

ce qui donne :

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \frac{u^*}{D_{AB}} \int_0^z dz \Rightarrow \text{Log} \frac{C_A(z)}{C_0} = \frac{u^*}{D_{AB}} z \Rightarrow C_A(z) = C_0 \exp\left(\frac{u^*}{D_{AB}} z\right)$$

$$2) \quad D_{AB} = \frac{u^* z}{\text{Log} \frac{C_A(z)}{C_0}} = \frac{0,5 \times (-10,2)}{\text{Log}(10^{-3})} = 0,738 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Exercice 16

1) Nous avons diffusion de l'hélium à travers la paroi de verre (phase solide). Comme pour l'exercice 13, on a dissolution de l'hélium à la surface du pyrex et on néglige le terme de convection. L'hélium sort par la paroi cylindrique et de ce fait, nous avons une infinité de directions, mais toutes ces directions sont radiales. En utilisant les coordonnées cylindriques, on a une seule variable (r). De plus le régime est stationnaire.

$$\vec{\phi}_A^* = \begin{pmatrix} \phi_{Ar}^* = \phi_A^* \\ \phi_{A\theta}^* = 0 \\ \phi_{Az}^* = 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{\text{grad}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} = 0 \end{pmatrix}$$

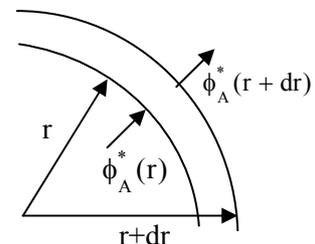
$$\phi_A^* \cong J_A = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dr} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} \Rightarrow \int_{R_1}^{R_2} \phi_A^* dr = -D_{AB} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A$$

L'équation de conservation de A donne :

$$\text{div} \vec{\phi}_A^* = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \phi_{Ar}^*) = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} (r \phi_A^*) = \frac{d}{dr} (r \phi_A^*) = 0 \Rightarrow r \phi_A^* = K = \text{constante}$$

$$\Rightarrow \phi_A^*(r) = \frac{K}{r}$$

On peut obtenir le même résultat à partir d'un bilan dans un volume de contrôle compris entre deux cylindres de rayons respectifs, r et r+dr, soit :



$$\phi_A^* \cdot S \Big|_r - \phi_A^* \cdot S \Big|_{r+dr} = 0$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d}{dr} (\phi_A^* \cdot S) dr = -\frac{d}{dr} (\phi_A^* \cdot 4\pi r L) dr = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dr} (r \phi_A^*(r)) = 0 \Rightarrow r \phi_A^* = K = \text{constante}$$

on aura :

$$K \int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r} = -D_{AB} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A \Leftrightarrow K = \frac{D_{AB}(C_{A1} - C_{A2})}{\text{Log} \frac{R_2}{R_1}}$$

et donc :

$$\phi_A^*(r) = \frac{1}{r} \frac{D_{AB}(C_{A1} - C_{A2})}{\text{Log} \frac{R_2}{R_1}}$$

2) L'expression du débit est obtenue par intégration du flux sur la surface traversée (et donc perpendiculaire), soit :

$$\dot{N}_A = \iint \phi_A^* dS = \iint \phi_A^* r d\theta . dz = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^L \frac{K}{r} r . dz = 2\pi K L = \frac{2\pi D_{AB}(C_{A1} - C_{A2})L}{\text{Log} \frac{R_2}{R_1}}$$

avec :

$$C_A = \mathcal{E} . P_A = \mathcal{E} . y_A P$$

et donc :

$$\dot{N}_A = \frac{2\pi D_{AB} \mathcal{E} (y_{A1} - y_{A2}) P L}{\text{Log} \frac{R_2}{R_1}}$$

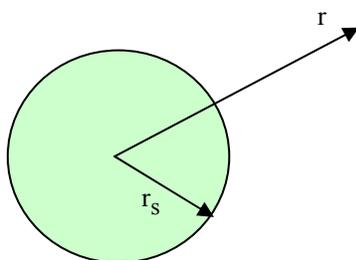
A.N. :

$$\dot{N}_A = \frac{2\pi \times 2.10^{-12} \times 0,45 \times (0,01 - 0) \times 2 \times 4 \times 3600}{\text{Log} \frac{50,5}{50}} = 0,409.10^{-7} \text{ mol/h}$$

$$\dot{m}_A = M_A \dot{N}_A = \text{g/h}$$

Exercice 17

Nous avons sublimation du naphtalène et diffusion de sa vapeur dans l'air dans toutes les directions de l'espace. Etant donné la forme de la bille, il est plus judicieux de travailler en coordonnées sphériques et dans ce cas la diffusion est radiale, soit :



$$\vec{\phi}_A^* = \begin{pmatrix} \phi_{Ar}^* = \phi_A^* \\ \phi_{A\theta}^* = 0 \\ \phi_{A\varphi}^* = 0 \end{pmatrix}$$

Nous désignons par r_s , le rayon (variable) de la bille de naphtalène à une date t .

1) Cherchons l'expression du flux :

$$\phi_{Ar} = \phi_A = \bar{C}_A . u + j_A = \bar{C}_A \frac{\phi_A + \phi_B}{\rho} + j_A = \omega_A (\phi_A + \phi_B) - \rho D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial r}$$

Comme nous avons affaire à un système très dilué (2 mmHg de naphthalène à l'interface sur 760 mmHg), le terme de convection est négligeable ($\omega_A \rightarrow 0$). En régime quasi-stationnaire, on aura :

$$\phi_A = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dr} = -D_{AB} \frac{d\bar{C}_A}{dr} \Rightarrow \phi_A dr = -D_{AB} d\bar{C}_A$$

Le coefficient de diffusion D_{AB} est constant; vérifions si le flux est constant. L'équation de conservation nous donne:

$$\begin{aligned} \text{div} \vec{\phi}_A \cong 0 &\Leftrightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \phi_{Ar}) + 0 + 0 \cong 0 \Leftrightarrow \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \phi_A) \cong 0 \\ &\Rightarrow r^2 \phi_A \cong A \text{ (constante)} \Rightarrow \phi_A = \frac{A}{r^2} \end{aligned}$$

On revient à l'expression du flux qu'on intègre après avoir remplacé ϕ_A par son expression:

$$A \int_{r_s}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = -D_{AB} \int_{\bar{C}_{As}}^{\bar{C}_{A\infty}} d\bar{C}_A \Leftrightarrow A = r_s \cdot D_{AB} (\bar{C}_{As} - \bar{C}_{A\infty})$$

l'expression du flux est donc:

$$\phi_A(r) = \frac{A}{r^2} = \frac{r_s}{r^2} D_{AB} (\bar{C}_{As} - \bar{C}_{A\infty})$$

Le flux à l'interface solide-gaz est donné par :

$$\phi_{As} = \phi_A(r_s) = \frac{D_{AB}}{r_s} (\bar{C}_{As} - \bar{C}_{A\infty}) = k_s (\bar{C}_{As} - \bar{C}_{A\infty}) \Rightarrow k = \frac{D_{AB}}{r_s}$$

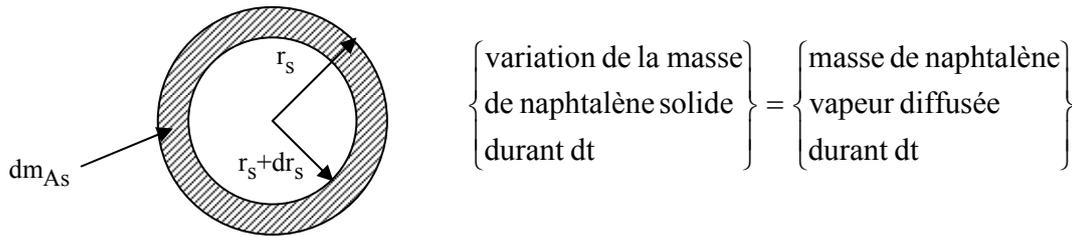
Le nombre de Sherwood est obtenu par remplacement; soit:

$$\text{Sh} = \frac{2kr_s}{D_{AB}} = \frac{2 \frac{D_{AB}}{r_s} r_s}{D_{AB}} = 2$$

2) La sublimation ayant lieu à la surface de la bille, r est égale à r_s . Par ailleurs, à l'instant initiale, r_s est égal à R soit $d/2$. Ainsi, la densité de flux de sublimation initiale est donnée par :

$$\phi_{A0} = \frac{D_{AB}}{R} (\bar{C}_{As} - \bar{C}_{A\infty}) = \frac{D_{AB}}{R} \left(\frac{M_A P_{As}}{\mathcal{R}T} - 0 \right) = \frac{0,7 \cdot 10^{-5} \times 106 \times \frac{2}{760}}{5 \cdot 10^{-3} \times 0,082 \cdot 10^{-3} \times 293} = 16,24 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2\text{s}$$

3) Pour le temps nécessaire, faisons un bilan massique du naphthalène à l'interface solide-gaz, entre les instants t et $t+dt$:



Soit : $dm_{As} = \rho_s dV = \rho_s \cdot S(r_s) \cdot dr_s = -\phi_A(r_s) \cdot S(r_s) \cdot dt$

$$\rho_s \cdot dr_s = -\phi_A(r_s) \cdot dt = -\frac{D_{AB} \bar{C}_{As}}{r_s} dt \Rightarrow \int_0^t dt = -\frac{\rho_s}{D_{AB} \bar{C}_{As}} \int_R^{R/2} r_s dr_s$$

$$t = -\frac{\rho_s}{2 \cdot D_{AB} \bar{C}_{As}} \left[\frac{R^2}{4} - R^2 \right] = \frac{3}{8} \frac{\rho_s \mathcal{R} T}{D_{AB} M_A P_{As}} R^2 = \frac{3}{8} \frac{1150 \times 0,082 \cdot 10^{-3} \times 293}{0,7 \cdot 10^{-5} \times 106 \cdot 10^{-3} \times \frac{2}{760}} \times (5 \cdot 10^{-3})^2$$

$t = s = 37h28min 41s$

Exercice 18

En négligeant le mouvement ascendant des bulles, le terme de convection peut être négligé (phase liquide). La diffusion du gaz dissout se fait dans la direction radiale. Nous utilisons la solution de l'exercice précédent.

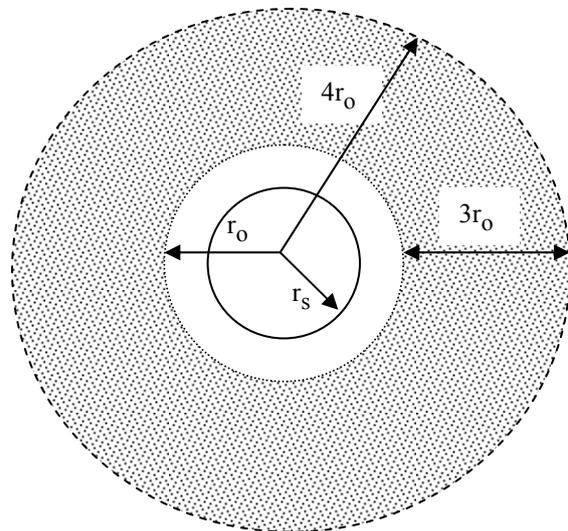
1) L'expression du flux est obtenue par intégration de la loi de Fick (voir exercice 13), soit :

$$A \int_{r_s}^{4r_0} \frac{dr}{r^2} = -D_{AB} \int_{C_{As}}^0 dC_A \Leftrightarrow A = \frac{D_{AB}(C_{As} - 0)}{\frac{1}{r_s} - \frac{1}{4r_0}}$$

avec :

$$\phi_A^*(r) = \frac{A}{r^2} = \frac{1}{r^2} \frac{D_{AB} C_{As}}{\frac{1}{r_s} - \frac{1}{4r_0}}$$

r_s : rayon de la bulle à une date t
 $r_0 = d_0/2$: rayon de la bulle à l'instant initiale



Pour obtenir l'expression du temps, on intègre le bilan microscopique comme dans l'exercice précédent. Soit :

$$C_A^{(G)} dr_s = -\phi_A^*(r_s) \cdot dt = -\frac{1}{r_s^2} \frac{D_{AB} C_{As}}{\frac{1}{r_s} - \frac{1}{4r_0}} dt = -\frac{D_{AB} C_{As}}{r_s - \frac{r_s^2}{4r_0}} dt \Rightarrow \int_0^t dt = -\frac{C_A^{(G)}}{D_{AB} C_{As}} \int_{r_0}^0 \left[r_s - \frac{r_s^2}{4r_0} \right] dr_s$$

$C_A^{(G)}$: concentration du gaz à l'intérieur de la bulle

C_{As} : concentration du gaz dissout dans le liquide à l'interface gaz-liquide

avec : $\frac{C_A^{(G)}}{C_{As}} = m = 0,5$

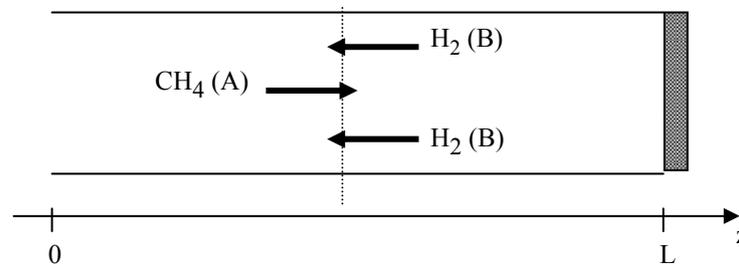
On aura :

$$t = -\frac{m}{D_{AB}} \left[\frac{r_s^2}{2} - \frac{r_s^3}{12r_0} \right]_{r_0}^0 = \frac{5}{12} \frac{m}{D_{AB}} r_0^2 = \frac{5}{48} \frac{m}{D_{AB}} d_0^2$$

2) $D_{AB} = \frac{5}{48} m \frac{d_0^2}{t} = \frac{5}{48} \times 0,5 \times 25 \cdot 10^{-9} = 1,302 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Exercice 19

1) Etant donné la réaction de craquage, nous avons le schéma suivant :



En régime stationnaire, on aura :

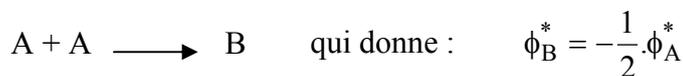
$$\phi_B^* = -2 \cdot \phi_A^*$$

ce qui donne :

$$\phi_A^* = y_A (\phi_A^* + \phi_B^*) - CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} = -y_A \phi_A^* - CD_{AB} \frac{dy_A}{dz}$$

$$\phi_A^* \int_0^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A0}}^{y_{AL}} \frac{dy_A}{1+y_A} \rightarrow \phi_A^* = -\frac{CD_{AB}}{L} \text{Log} \frac{1+y_{AL}}{1+y_{A0}}$$

2) Dans le cas d'une dimérisation, on a la réaction suivante :



$$\phi_A^* = y_A (\phi_A^* + \phi_B^*) - CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} = \frac{y_A}{2} \phi_A^* - CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} \Leftrightarrow \phi_A^* \left(1 - \frac{y_A}{2} \right) = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz}$$

on obtient :

$$\phi_A^* \int_0^L dz = -CD_{AB} \int_{y_{A0}}^{y_{AL}} \frac{dy_A}{1 - \frac{y_A}{2}} \rightarrow \phi_A^* = \frac{2CD_{AB}}{L} \text{Log} \frac{2 - y_{AL}}{2 - y_{A0}}$$