

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> Année Master



Département : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des Procédés : Génie Chimique

*Présenté par :*

Abdullah Anwar

Latreche Houssein

---

---

**Calcul du coefficient de diffusion dans les liquides et les gaz**

---

---

**Sous la Direction de :**

Dr. NACEF Mouna

**Juin 2018**

# Remerciements

18/3778

*Au terme de ce travail, nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire, ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Nos sincères remerciements et nos reconnaissances les plus profondes se tournent vers notre encadreur, Dr. NACEF Mouna, enseignante à la faculté des sciences et technologies 08 Mai 1945 Guelma, département de Génie des procédés. qui a conduit l'avancement de ce mémoire avec une haute compétence et une grande disponibilité et nous l'en remercions du fond du cœur.*

*Des remerciements particuliers vont à l'ingénieur de laboratoire pédagogique Mr. NEMOUCHI Amar pour l'aide qu'il nous a apporté à chaque fois que nous en avions besoin.*

*Une pensée très sincère à tous les enseignants du département de Génie des procédés qui ont su nous donner une formation didactique et appréciable tout au long de notre cursus. Parmi lesquels, nous remercions, également, les enseignants qui nous feront l'honneur d'évaluer ce mémoire.*

*Nous n'oublions pas aussi nos amis pour leur soutien et leurs différents conseils et encouragements pour atteindre nos objectifs.*

*Merci A tous*

## TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES -----	I
LISTE DES TABLEAUX -----	II
INTRODUCTION GENERALE -----	1
CHAPITRE I -----	2
GENERALITES SUR LE TRANSFERT DE MATIERE -----	2
<b>1. Introduction</b> -----	<b>2</b>
<b>2. Le phénomène de transfert de matière</b> -----	<b>2</b>
<b>3. Définition de flux de matière</b> -----	<b>2</b>
<b>4. Types de transfert de matière</b> -----	<b>3</b>
4.1. Transfert de matière par diffusion -----	3
4.2. Transfert de matière par convection -----	3
<b>5. Applications du transfert de matière</b> -----	<b>3</b>
5.1. Distillation -----	3
5.2. Absorbtion -----	4
5.3. Extraction -----	4
5.4. Adsorption -----	4
5.5. Cristallisation-----	4
5.6. Opération solide-fluide-----	5
5.7. L'électrolyse-----	5
<b>6. Théorie cinétique de gaz</b> -----	<b>5</b>
6.1. Histoire brève de la théorie cinétique des gaz -----	5
6.2. Hypothèses-----	6
<b>7. La diffusion</b> -----	<b>7</b>
<b>8. La loi de Fick</b> -----	<b>8</b>
<b>9. Conclusion</b> -----	<b>9</b>
CHAPITRE II -----	10
COEFFICIENT DE DIFFUSION -----	10
<b>1. Introduction</b> -----	<b>10</b>
<b>2. Coefficient de diffusion</b> -----	<b>10</b>
2.1. Définition -----	10
2.2. Ordre de grandeur du coefficient de diffusion-----	10
<b>3. Détermination expérimentale de <math>D_{AB}</math></b> -----	<b>11</b>
3.1. Cellule de diaphragme -----	11
3.2. Le couple infini -----	13
3.3. Dispersion de Taylor -----	14
3.4. La résonance magnétique nucléaire à écho de spin -----	15
3.5. La dispersion de la lumière dynamique -----	16
3.6. Quelques méthodes très précises -----	16
3.7. Les autres méthodes-----	17
<b>4. Corrélations pour le calcul du coefficient de diffusion</b> -----	<b>17</b>
4.1. Estimation du coefficient de diffusion en phase gazeuse -----	17
4.2. Estimation du coefficient de diffusion en phase liquide -----	19
4.2.1. Théorie de Stokes-Einstein-----	20
4.2.2. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans un mélange binaire dilué non électrolyte -----	20

4.2.3. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges binaires concentrés non électrolytes -----	22
4.2.4. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges multi-composants-----	23
4.2.5. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges binaires concentrés électrolytes -----	24
<b>5. Conclusion-----</b>	<b>25</b>
<b>CHAPITRE III -----</b>	<b>26</b>
<b>ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE QUELQUES PAIRES DE GAZ</b>	<b>26</b>
<b>1. Introduction -----</b>	<b>26</b>
<b>2. Quelques corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les gaz ----</b>	<b>26</b>
2.1. Relation de Chapman-Enskog (1952) -----	26
2.2. Relation de Fuller, Schettler et Gidding, dite FSG (1966)-----	28
2.3. Relation de Slattery (1958) -----	30
<b>3. Comparaison des valeurs de <math>D_{AB}</math> expérimental et corrélation de quelques paires de gaz-----</b>	<b>31</b>
<b>4. Conclusion-----</b>	<b>36</b>
<b>QUATRIEME CHAPITRE -----</b>	<b>38</b>
<b>MATERIEL ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL -----</b>	<b>38</b>
<b>1. Introduction -----</b>	<b>38</b>
<b>2. L'appareil d'essai pour analyser la diffusion dans les liquides -----</b>	<b>38</b>
2.1. Description du dispositif-----	38
2.2. Caractéristiques techniques -----	39
2.3. Aptitude de l'appareil de mesure -----	39
2.4. Mode opératoire-----	39
2.5. Formules pour calcul du coefficient de diffusion dans les liquides-----	41
<b>3. Préparation des solutions -----</b>	<b>41</b>
<b>4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le coefficient de diffusion dans les liquides -----</b>	<b>43</b>
4.1. Influence de la température sur le coefficient de diffusion -----	43
4.2. Influence de la concentration sur le coefficient de diffusion -----	44
4.3. Influence de l'espèce diffusante sur le coefficient de diffusion -----	44
<b>5. Conclusion-----</b>	<b>44</b>
<b>CINQUIEME CHAPITRE -----</b>	<b>45</b>
<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS DE LA PARTIE EXPERIMENTALE-----</b>	<b>45</b>
<b>1. Introduction -----</b>	<b>45</b>
<b>2. Variation de la conductivité de la solution avec le temps -----</b>	<b>45</b>
<b>3. Variation de la conductivité de la solution avec la température -----</b>	<b>46</b>
<b>4. Calcul de la conductivité molaire <math>C_s</math> à différentes températures-----</b>	<b>47</b>
<b>5. Description de la méthode de calcul du <math>D_{AB}</math> -----</b>	<b>48</b>
5.1. Calcul expérimental du $D_{AB}$ -----	48
5.2. Calcul théorique du $D_{AB}$ -----	49
<b>6. Influence de la température sur le coefficient de diffusion des électrolytes-----</b>	<b>50</b>
<b>7. Influence des ions constituant le sel sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte---</b>	<b>53</b>
<b>8. Influence de la concentration sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte-----</b>	<b>54</b>
<b>9. Conclusion-----</b>	<b>55</b>
<b>CONCLUSION GENERALE-----</b>	<b>56</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Flux de matière .....	3
Figure I.2: Diffusion du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré.....	7
Figure I.3: Diffusion d'une vapeur dans un gaz.....	8
Figure II.1: Cellules de diaphragme. a) Cellule à diaphragme en verre fritté poreux. b), Cellule à diaphragme en papier filtre. ....	12
Figure II.2: La diffusion dans le solide par la méthode de couple infini.....	14
Figure II.3: Schématisation de la méthode de dispersion de Taylor. ....	15
Figure IV.1: Schéma explicatif de l'appareil de suivi de la diffusion dans les liquides. ....	38
Figure IV.2: Diffusion des ions d'un électrolyte à travers les tubes capillaires vers le réservoir. .....	40
Figure IV.3: Photo de l'appareil de mesure du coefficient de diffusion dans les liquides. ....	40
Figure IV.4: Photo du conductimètre utilisé dans le laboratoire. ....	43
Figure V.1: Variation de la conductivité en fonction du temps à 20°C. ....	45
Figure V.2: Variation de la conductivité en fonction de la température pour $\text{KNO}_3$ . ....	47
Figure V.3: Influence de la température sur le $D_{AB}$ dans les électrolytes a) $\text{NaCl}$ , b) $\text{KCl}$ , c) $\text{KNO}_3$ , d) $\text{NaNO}_3$ .....	51
Figure V.4: Influence des ions constituant le sel sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte. ....	53
Figure V.5: Influence de la concentration sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte.....	54

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Ordre de grandeur du coefficient de diffusion en $m^2/s$ . [ Perry ].....	11
Tableau II.2. Coefficient de diffusion(ou autodiffusion) de quelque systèmes des espèces chimiques.[ Perry ]. .....	11
Tableau II.3. Corrélations pour le calcul de coefficient de diffusion dans les mélanges gazeux. [ Perry ].....	18
Tableau II.4. Corrélations pour le calcul de coefficient de diffusion dans les mélanges multicomposants gazeux. [ Perry ]. .....	19
Tableau II.5. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans un mélange binaire dilué non électrolyte. [Perry ]......	21
Tableau II. 6. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges binaires concentrés non électrolytes.[ Perry].....	22
Tableau II.7. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges multicomposants.[Perry ]. .....	23
Tableau III.1. Volume de diffusion atomique et volume de diffusion moléculaire de certains composés. ....	29
Tableau III.2. comparaison des valeurs de $D_{AB}$ (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'argon .....	32
Tableau III.3. Comparaison des valeurs de $D_{AB}$ (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est le dioxyde de carbone .....	33
Tableau III.4. Comparaison des valeurs de $D_{AB}$ (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'hélium .....	33
Tableau III.5. Comparaison des valeurs de $D_{AB}$ (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'air .....	34
Tableau III.6. comparaison des valeurs de $D_{AB}$ (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est $H_2$ .....	35
Tableau III.7. Comparaison des valeurs de $D_{AB}$ (expérimentales-corrélations) de quelques paires de gaz .....	35
Tableau III.8. Comparaison des valeurs de $D_{AB}$ (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'eau .....	36
Tableau IV.1. Les valeurs nécessaires pour la préparation des solutions .....	42
Tableau V.1. Nombre d'hydratation des ions et cations[Levine]. .....	46
Tableau V.2. Conductivité molaire des quelques électrolytes à 20 °C .....	48
Tableau V.3. Comparaison entre $D_{AB}$ expérimental et théorique des électrolytes étudiés .....	52
Tableau V.4. Influence de la température sur le coefficient de diffusion des électrolytes.....	53

# **INTRODUCTION GENERALE**

La diffusion des espèces dans les milieux gaz ou liquides est la base pour toutes sortes de procédés de génie chimique. La distillation, évaporation et l'extraction liquide- liquide sont des exemples non exhaustifs.

La diffusion est un processus physique au cours duquel des atomes ou des molécules se déplacent à l'intérieur d'un gaz, d'une solution ou d'une matière solide. Il s'agit d'une forme de transfert de matière.

Le paramètre le plus important qui gouverne le transfert de matière est le coefficient de diffusion (la diffusivité). Il est nécessaire qu'il soit car il conditionne directement les performances des procédés. L'objectif de cette étude est double. D'une part, la détermination de la diffusivité de plusieurs paires de gaz en employant des corrélations empiriques et d'autre part, la détermination expérimentale du coefficient de diffusion dans les électrolytes en utilisant un appareillage disponible au sein du laboratoire pédagogique dédié à cet effet. L'ensemble de l'étude a été réalisé au laboratoire du département de Génie des Procédés de l'université 8 Mai 1945, Guelma. Les calculs ont été réalisés en utilisant l'Excel® et les figures ont été tracées en se servant du logiciel Origin 6.0.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres précédés d'une introduction générale :

- Le premier chapitre consistera à présenter des généralités sur le transfert de matière.
- Le deuxième chapitre est focalisé sur les corrélations théoriques destinées à l'estimation de coefficient de diffusion dans les solutions et dans les gaz.
- Dans le troisième chapitre, seront présentés les calculs du coefficient de diffusion dans les gaz
- Le quatrième chapitre est consacré à décrire le matériel et le dispositif expérimental destinées à l'estimation du coefficient de diffusion dans les électrolytes.
- Dans le cinquième chapitre seront présentés le calcul du coefficient de diffusion dans les électrolytes à partir des données expérimentales récoltées.

Enfin, une conclusion générale achèvera ce travail et portera sur une lecture attentive et succincte des résultats obtenus.

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LE TRANSFERT DE MATIERE**

## 1. Introduction

Le développement moderne de la technologie du point de vue de taux de transfert de masse a dû attendre jusqu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle, quand W. K. Lewis et W. G. Whitman ont appliqué leur théorie réputée des deux films à l'absorption du gaz en 1924. Les phénomènes de transfert de matière sont observés partout dans la nature et dans beaucoup de champs de l'industrie. Aujourd'hui, les champs d'application des théories de transfert de matière se sont étendus aux industries chimiques traditionnelles à la biosciences et les industries de l'environnement.

[Asano].

## 2. Le phénomène de transfert de matière

Les phénomènes relevant de ce qu'on appelle le transfert de matière se manifestent chaque fois que, dans un mélange fluide, les différents constituants sont en déplacement relatif les uns par rapport aux autres. Ceci se produit, en particulier, lorsque les concentrations ne sont pas uniforme au sein du mélange. Si par conséquent, un constituant prend naissance ou disparaît localement dans le mélange, il se produira un transfert de ce constituant à partir des régions où la concentration est la plus forte vers les régions où elle est plus faible.

L'étude de transfert de matière se présente donc comme celle d'une cinétique physique dans des milieux où les potentiels chimiques sont variables d'un point à un autre. Ce transfert vise à obtenir un équilibre thermodynamique.

Par exemple, lorsque de l'air atmosphérique (non saturé de vapeur d'eau) est en écoulement au voisinage de l'eau, la mince couche d'air localisée au voisinage de la surface libre de l'eau se sature en vapeur d'eau, et cette vapeur d'eau se propage au sein de l'air : c'est un transfert de matière. [Nacef].

## 3. Définition de flux de matière

Le transport de matière est quantifié par un flux de matière (ou plus exactement une densité de flux de matière),  $j$ , qui représente la masse (ou le nombre de moles) qui passe à travers une unité de surface (perpendiculaire à la direction du transport) par unité de temps ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$  ou  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). [Nacef].

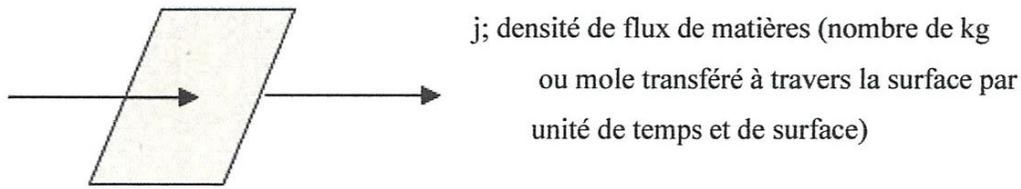


Figure I.1: Flux de matière

## 4. Types de transfert de matière

Selon le mécanisme mis en jeu, on distingue deux types de transfert de matière.

### 4.1. Transfert de matière par diffusion

C'est un phénomène moléculaire, considéré par rapport au mouvement d'ensemble (Barycentrique) du système.

### 4.2. Transfert de matière par convection

Il implique un transport macroscopique de matière (écoulement). Il se fait avec un apport d'énergie externe.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser uniquement au transfert par diffusion moléculaire [ Bird].

## 5. Applications de transfert de matière

La théorie du transfert de matière est surtout utilisée dans les opérations unitaires de séparation. L'opération la plus connue à cause de son utilisation dans la vie courante est la distillation [Benarbia].

### 5.1. Distillation

Tout le long d'une colonne de distillation, les corps contenus dans un mélange initial vont migrer d'une phase vers l'autre. Ainsi en tête de colonne, la vapeur sortante est riche en composé le plus volatil alors qu'en pied de colonne, le contenu liquide du bouilleur est riche en composé lourd. La vapeur recueillie en haut est le distillat, le liquide en bas est le résidu. La qualité de la distillation va dépendre de plusieurs paramètres et avant tout de l'équilibre liquide-vapeur du mélange.

Le transfert de matière sera favorisé par le contenu de la colonne : colonne à plateaux ou colonne à garnissage [Benarbia].

### 5.2. Absorption

Dans ce cas, le soluté se diffuse à travers la phase gazeuse vers le liquide ensuite se diffuse à l'intérieur de ce dernier. Dans le cas où le mélange de constituants à séparer est gazeux à température ambiante, une méthode par absorption dans un solvant peut être envisagée. Cette opération unitaire utilise également les propriétés d'équilibre liquide-vapeur des corps purs et des mélanges [Benarbia].

### 5.3. Extraction

L'extraction liquide-liquide permet de transférer un constituant d'une phase liquide vers une autre phase liquide. Dans ce cas, le soluté se diffuse à travers la phase raffinat vers l'interface, puis vers la phase extrait. Le dimensionnement d'une colonne d'extraction débute par l'étude du diagramme ternaire permettant de déterminer la quantité de soluté dans les deux phases liquides non miscibles.

La chimie des parfums, la pharmacie ou les procédés agro-alimentaires utilisent très souvent des méthodes d'extraction solide-liquide. A partir d'un solide broyé, on procède au transfert d'un constituant de la phase solide vers un solvant. Le mélange soluté-solvant est ensuite séparé par une distillation par exemple [Benarbia].

### 5.4. Adsorption

Un mélange gazeux peut être séparé également par adsorption d'un constituant dans un solide. Le constituant migre dans le solide et y est piégé.

L'eau contenue dans l'air est adsorbée sur du silicagel. La désorption est effectuée dans une étuve. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans les masques de protection [Benarbia].

### 5.5. Cristallisation

Dans ce cas, le soluté se diffuse à travers la phase liquide vers le cristal et se dépose sur les surfaces du solide. Certains mélanges liquides présentent un soluté en solution dans un solvant (le sel dans l'eau). Ce soluté peut être récupéré par cristallisation. La cristallisation peut se produire par abaissement de la température ou par évaporation du solvant [Benarbia].

### 5.6. Opération solide-fluide

De nombreuses technologies de séchage sont utilisées. Par exemple le filtre rotatif sous vide. Dans ce cas le produit à sécher est déposé sur la toile filtrante, le vide créé oblige le solvant à traverser la toile filtrante et assure ainsi le séchage du solide ; un racleur permet de récupérer le solide séché. Afin de parfaire le séchage, d'autres appareils peuvent être utilisés. Une méthode employée pour le séchage des solides de faibles granulométries est la fluidisation de ces particules solides par un gaz (de l'air par exemple). Les particules sont alors en suspension dans un courant de gaz ascendant. Le contact entre la particule et le milieu gazeux est alors maximum favorisant l'échange de matière entre le solide et le liquide [Benarbia].

### 5.7. L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique.

Sous l'influence du champ électrique, les anions migrent vers l'anode tandis que les cations métalliques se dirigent vers la cathode [Nacef].

## 6. Théorie cinétique de gaz

L'objectif de la théorie cinétique des gaz est d'expliquer et prédire les propriétés macroscopiques des gaz.

Les propriétés macroscopiques incluent l'équation d'état, chaleurs spécifiques, coefficients de transport tel que : la viscosité, le coefficient de la diffusion, la conductivité thermique, etc.

L'hypothèse fondamentale de la théorie cinétique est que quelque soit l'état de la matière ; solides, les liquides et les gaz, elle est composée de particules fines (les molécules) qui sont dans des états différents de mouvement.

Le terme molécule est pris généralement pour signifier un arrangement régulier d'atomes, où on peut faire allusion à l'atome, l'électron ou l'ion [Metz].

### 6.1. Histoire brève de la théorie cinétique des gaz

L'histoire de la théorie cinétique de gaz peut être localisée en arrière dans la Grèce ancienne, où environ 400 ans avant JC.

Démocrite a émis l'hypothèse que la matière est composée de petites particules indivisibles qu'il a appelées des atomes

Les atomes de différents matériaux sont supposés avoir de différentes grandeurs et différentes formes, pour que les atomes représentent la plus petite quantité d'une substance qui retient ses propriétés [Metz].

## 6.2. Hypothèses

Le model interprétatif pour des gaz parfaits repose sur les hypothèses suivantes :

1-Le nombre de particules qui constituent le gaz est suffisamment grand pour que l'on puisse effectuer des moyennes statistiques.

2-Le volume intrinsèque des particules est petit par rapport à leur distance de séparation et négligeable par rapport au volume du récipient qui contient le gaz ; cela implique que ces particules peuvent se mouvoir librement à travers tout l'espace qui leur est offert.

3-Le mouvement des particules est entièrement soumis au hasard et elles ne présentent aucune attraction mutuelle.

4-Les collisions des particules entre elles et avec les parois du récipient sont élastiques, ce qui implique la conservation de l'énergie et celle de la quantité de mouvement au cours des chocs.

5-L'énergie cinétique moyenne de translation des particules est proportionnelle à la température absolue du système.

Selon la théorie cinétique des gaz, les particules de gaz se déplacent en ligne droite et se heurtent fréquemment. De plus, elles entrent aussi en collision avec les parois du contenant dans lequel elles se trouvent.

La théorie cinétique des gaz permet de modéliser le phénomène de diffusion moléculaire pour un gaz parfait. Cette théorie implique que le coefficient de diffusion est proportionnel à la vitesse moléculaire moyenne multipliée par le libre parcours moyen (distance parcouru par une molécule avant collision) [Metz].

$$D_{AB} = \frac{1}{3} V_A \lambda \propto T^{3/2} P^{-1} \quad (I-1)$$

Avec :

$V_A$  : la vitesse moléculaire moyenne,

$\lambda$ : le libre parcours moyen,

T: la température en Kelvin,

P : la pression en atmosphère.

Sachant que :

$$V_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (I-2)$$

$$\lambda = \frac{KT}{\sqrt{2P4\pi\mathfrak{R}_A^2}} \quad (I-3)$$

Avec :

$R$  : Constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),

$M_A$  : Masse molaire de A ( $\text{g mol}^{-1}$ ),

$K$  : Constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),

$P$ : Pression totale du gaz(atm),

$\mathfrak{R}_A$  : Rayon moléculaire de A ( $\text{Å}$ ).

## 7. La diffusion

S'il existe une différence de concentration dans l'espace, par exemple entre deux compartiments séparés par une membrane perméable (laissant passer le solvant et le soluté) : il va y avoir, au cours du temps, un déplacement de la matière, du compartiment concentré vers le moins concentré. Ce transfert s'effectue, jusqu'à ce que l'équilibre en concentration soit atteint. Ce phénomène spontané est appelé diffusion [Nacef].

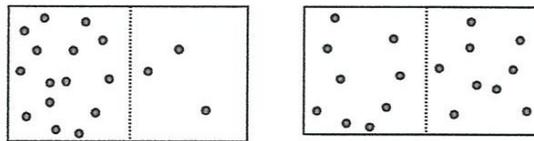


Figure I.2: Diffusion du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré

Si on considère un plan normal à la direction du gradient de concentration d'un réactif A quelconque, ou n'importe quel autre plan, il existe un flux de molécules A à travers ce plan. Pour des solutions diluées, la direction du déplacement de chacune des molécules A est indépendante des autres et donc de leur concentration [Nacef].

des solutions diluées, la direction du déplacement de chacune des molécules  $A$  est indépendante des autres et donc de leur concentration. [Nacef].

## 8. La loi de Fick

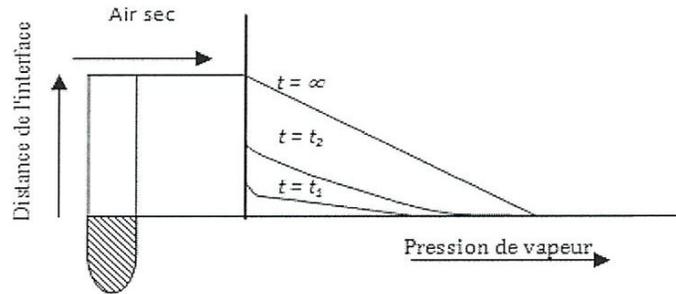


Figure I.3: Diffusion d'une vapeur dans un gaz

Si on place une petite quantité d'un liquide volatil au fond d'un tube à essai et qu'on le laisse en contact avec un courant d'air sec, comme illustré dans la figure I.3, un profil de concentration linéaire est établi dans le tube à essai à l'état stationnaire et une évaporation continue du liquide prendra place. Ce phénomène, selon lequel, un transfert de matière est causé par une distribution non-uniforme de la concentration est appelé diffusion.

La diffusion peut être décrite par la loi empirique qui suit :

$$J_{Ay} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \quad (\text{I-5})$$

Dans ce cas,  $J_{Ay}$  est défini comme le flux molaire de l'espèce  $A$  par rapport à la vitesse moyenne.

L'indice  $A$  désigne l'espèce chimique qui se diffuse alors que  $y$  indique la direction dans laquelle le transport prend place.

Cette équation peut être exprimée soit en utilisant la fraction molaire ou la fraction massique comme suit

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dy} \quad (\text{I-6})$$

$j_{Ay}$  est défini comme étant le flux massique relatif à la vitesse moyenne.

## 9. Conclusion

S'il existe une différence de concentration dans l'espace, il va y avoir, au cours du temps, un déplacement de la matière, du compartiment le plus concentré vers celui qui est le moins concentré. Ce transfert s'effectue, jusqu'à ce que l'équilibre en concentration soit atteint. Ce phénomène spontané qui est appelé diffusion intervient dans la majorité des opérations unitaires et de ce fait est impliqué dans tout type d'industrie.

## **CHAPITRE II**

### **COEFFICIENT DE DIFFUSION**

## 1. Introduction

La vitesse de diffusion est quantifiée par la diffusivité qui est également appelé le coefficient de diffusion. Dans ce qui suit, l'appellation coefficient de diffusion sera adoptée. Le coefficient de diffusion peut être déterminé en utilisant des appareillages plus ou moins sophistiqués.

Ce chapitre est consacré au coefficient de diffusion et les différentes méthodes expérimentales pour le mesurer. Nous présenterons, également, les corrélations pour calculer le coefficient de diffusion dans les phases liquide et gaz dans les mélanges binaire ainsi que dans les mélanges multicomposants [Nacef].

## 2. Coefficient de diffusion

### 2.1. Définition

Le coefficient de diffusion caractérise l'aptitude d'une espèce à laisser migrer les molécules diffusantes. Au-delà de son caractère qui relève du domaine de la science fondamentale, la diffusivité massique admet plusieurs applications. Généralement, ce coefficient est fixe pour deux espèces à une température et pression données. Ce coefficient s'exprime en  $\text{m}^2/\text{s}$  ( $\text{longueur}^2/\text{temps}$ ) dans le système international SI, et en  $\text{cm}^2/\text{s}$  dans le système CGS. Il est analogue à la diffusivité thermique dans la loi de Fourier et à la viscosité cinématique dans la loi de Newton [Menguy].

### 2.2. Ordre de grandeur du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  est une propriété du système dépendant de la température, de la pression et de la nature des constituants. Le coefficient de diffusion des gaz à faible densité est pratiquement indépendant de la concentration, il augmente avec la température et est inversement proportionnel à la pression totale. Par contre pour les liquides et solides, le coefficient de diffusion dépend fortement de la concentration. Les tableaux II.1 et II.2 donnent quelques exemples de la variation du coefficient de diffusion [Menguy].

Tableau II.1. Ordre de grandeur du coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$  [Perry ].

Milieu	$D_{AB}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
Gaz (sous pression atmosphérique)	$10^{-4}$ - $10^{-6}$
Liquide	$10^{-8}$ - $10^{-10}$
Liquide diffusant dans un solide	$10^{-8}$ - $10^{-12}$
Polymère et verre	$10^{-10}$ - $10^{-14}$
Solide	$10^{-10}$ - $10^{-34}$

Tableau II.2. Coefficient de diffusion(ou autodiffusion) de quelque systèmes des espèces chimiques [ Perry ].

Système	T (K)	$D_{AB}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
Coefficients de diffusion des gaz sous une atmosphère		
H <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub>	273	$12,85 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> O dans l'air	273	$2,19 \cdot 10^{-5}$
O <sub>2</sub> dans l'air	273	$1,78 \cdot 10^{-5}$
Coefficients de diffusion dans les liquides		
NaCl dans l'eau	298	$1,9 \cdot 10^{-9}$
sucré dans l'eau	298	$0,52 \cdot 10^{-9}$
Coefficients de diffusion solide-solide		
Al dans Cu	298	$1,30 \cdot 10^{-30}$
He dans SiO <sub>2</sub>	293	$2,4$ - $5,5 \cdot 10^{-14}$
H <sub>2</sub> dans Ni	298	$1,30 \cdot 10^{-30}$

On note que l'état physique des espèces en diffusion donne l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion. Dans les solides, où la matière est très dense, le coefficient de diffusion est très petit alors que dans les gaz, où les molécules composant le système sont très éloignées les unes des autres, ce qui justifie l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion dans ce cas.

### 3. Détermination expérimentale de $D_{AB}$

Le coefficient de diffusion des systèmes binaires peut être mesuré par différentes méthodes expérimentales. Dans ce qui suit, nous détaillerons celles qui sont les plus utilisées.

#### 3.1. Cellule de diaphragme

La cellule de diaphragme de Stokes est probablement le meilleur outil pour effectuer la recherche sur la diffusion dans les gaz ou les liquides ou à travers des membranes. Il est de construction peu coûteuse, mais il est assez précis donnant des valeurs avec une erreur aux alentours de 0,2%. Les cellules de diaphragme se composent de deux compartiments séparés

l'un de l'autre par du verre fritté ou par une membrane poreuse; Fig II.1 : (a et b), respectivement.

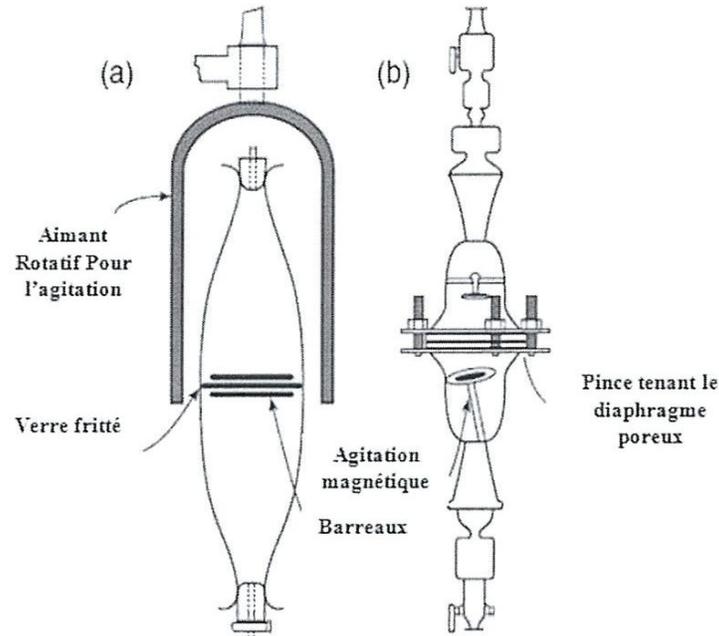


Figure II.1: Cellules de diaphragme. a) Cellule à diaphragme en verre fritté poreux. b), Cellule à diaphragme en papier filtre.

Les deux compartiments sont agités à environ 60 tr/mn avec un barreau aimanté tournant autour de la cellule. Au début, les deux compartiments sont remplis de solutions de différentes concentrations. Quand l'expérience est complète, les deux compartiments sont vidés et les deux concentrations de solution sont mesurées. Le coefficient de diffusion  $D$  est alors calculé à partir de l'équation :

$$D = \frac{1}{\beta t} \ln \left[ \frac{(c_{1,\text{bas}} - c_{1,\text{haut}})_i}{(c_{1,\text{bas}} - c_{1,\text{haut}})_f} \right] \quad (\text{II-1})$$

Avec

$\beta$  : (En  $\text{cm}^2$ ) est une constante de diaphragme-cellule,

$t$  : le temps,

$C_1$  : la concentration en corps dissous dans les diverses conditions données,

Deux points au sujet de la cellule de diaphragme méritent d'être mis en exergue. D'abord, le calcul des coefficients de diffusion exige la connaissance précise des différences de concentrations, pas les concentrations elles-mêmes. Ceci signifie que des analyses chimiques très précises peuvent être exigées. Un réfractomètre différentiel peut être utilisé afin de déterminer la différence de concentration directement. Le deuxième point au sujet de la cellule de diaphragme est la constante de calibration  $\beta$ . Cette quantité est :

$$\beta = \frac{A}{l} \left( \frac{1}{V_{haut}} + \frac{1}{V_{bas}} \right) \quad (\text{II-2})$$

Avec

A : est la surface totale ouverte pour la diffusion,

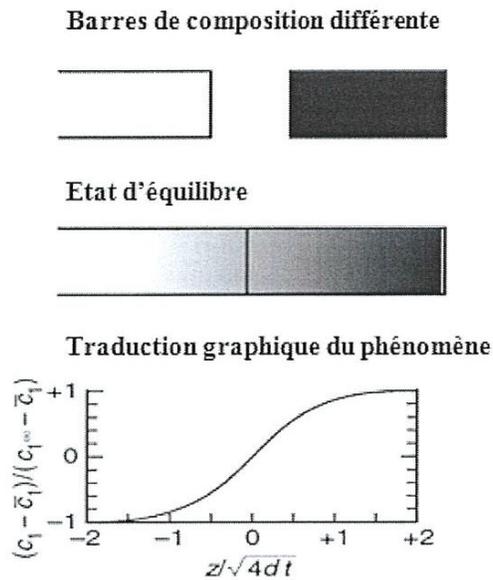
l : est l'épaisseur efficace du diaphragme,

$V_{haut}$  et  $V_{bas}$  : sont les volumes des deux compartiments de cellules,

Puisque A et l, en règle générale, ne sont pas exactement connus,  $\beta$  doit être trouvé par expérience. Dans les liquides, ce calibrage est généralement fait avec un mélange KCl-eau ou urée-eau. Le sucrose-eau est moins fiable parce que la solution devient souvent souillée par des micro-organismes. En phase gazeuse, le calibrage dépend de la méthode choisie pour mesurer la concentration. Le temps requis pour des mesures de diaphragme-cellule est déterminé par la valeur de  $\beta$  et par conséquent par la nature du diaphragme. Pour des mesures précises, le diaphragme en verre fritté est préconisé mais les expériences peuvent prendre plusieurs jours. Dans le cas d'un travail courant de laboratoire, le diaphragme de papier filtre est plus utilisé car il a l'avantage de ne durer que quelques heures. Pour étudier les transports de membrane, un morceau de membrane peut être employé au lieu du papier filtre alors que pour les études des gaz, le diaphragme entier peut être remplacé par un tube capillaire mince et long. [Cussler].

### 3.2. Le couple infini

Cette géométrie expérimentale, qui est limitée aux solides, se compose de deux barres pleines de compositions différentes, telle que schématisé dans la Fig II.2 : Pour commencer l'expérience, les deux barres sont jointes ensemble et la température est rapidement augmentée à celle de l'expérience.



**Figure II.2: La diffusion dans le solide par la méthode de couple infini.**

Après un certain temps, les barres sont trempées, et la composition est mesurée en fonction de la position. En conséquence, le profil de concentration est :

$$\frac{c_1 - \bar{c}_1}{c_{1\infty} - c_1} = \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (\text{II-3})$$

Avec

$c_{1\infty}$  : est la concentration à cette extrémité de la barre où  $z = \infty$ ,

$\bar{c}_1 = [(c_{1\infty} + c_{1-\infty})/2]$  : est la concentration moyenne dans les barres.

Le profil mesuré de concentration est modélisé numériquement pour trouver le coefficient de diffusion. [Cussler].

### 3.3. Dispersion de Taylor

C'est une méthode plus complexe et plus chère que celles énumérées précédemment. La méthode de dispersion de Taylor est illustrée schématiquement dans la figure II.3. Cette méthode, qui est utilisable pour les gaz et les liquides, emploie un long tube rempli de solvant qui se déplace lentement en écoulement laminaire. Une impulsion forte de soluté est injectée à une extrémité du tube. Lorsque cette impulsion sort par l'autre extrémité, sa forme est mesurée

avec un réfractomètre différentiel. L'appareil est peu coûteux et de construction facile. De plus, il ne nécessite pas une formation très poussée pour son emploi. Les résultats obtenus à partir de cet appareil sont très précis. [Cussler].

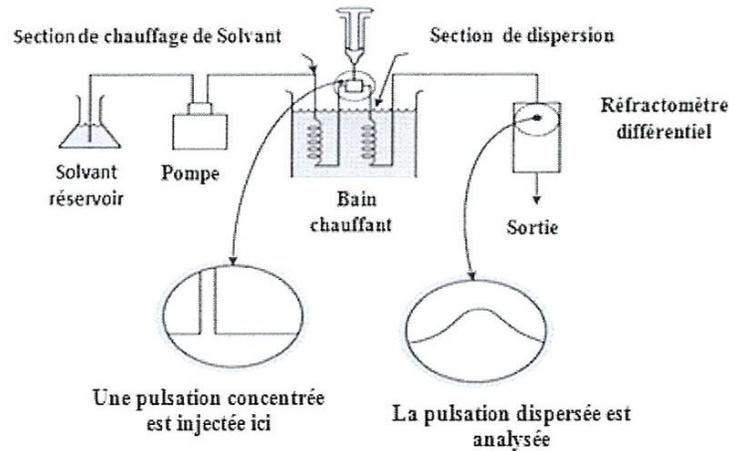


Figure II.3: Schématisation de la méthode de dispersion de Taylor.

### 3.4. La résonance magnétique nucléaire à écho de spin

Cette méthode est caractérisée par la cherté de son équipement. Les coefficients de diffusion peuvent être mesurés avec la résonance magnétique nucléaire à une exactitude d'environ 5 %. Pour ce faire ainsi, nous plaçons d'abord un échantillon homogène dans un grand champ magnétique. Ce champ externe aligne les moments magnétiques des noyaux atomiques dans le corps dissous d'intérêt.

Quand le champ magnétique est légèrement perturbé, le processus atomique de moments, qui peut induire dans un enroulement adjacent une petite tension d'amplitude  $A$  oscillant avec le temps :

$$A = A_0 \sin(t / \tau) \quad (\text{II-4})$$

Où :

$\tau$ : est La période de cette oscillation,

$A_0$ : est l'amplitude,

Si les molécules de corps dissous étaient statiques dans l'espace, une deuxième perturbation dans l'espace ne produirait aucun changement de l'amplitude  $A_0$ . Cependant, ces molécules ne sont pas statiques mais se déplacent selon un mouvement brownien, et de cette façon, l'amplitude  $A_0$  est réduite. Nous pouvons mesurer cette réduction d'amplitude en fonction du temps  $\tau'$  entre les gradients des impulsions. La pente de cette variation est une mesure directe du mouvement brownien et par conséquent du coefficient de diffusion. De ce fait, si nous faisons des mesures sur un corps dissous de coefficient de diffusion connu et un corps dissous de coefficient de diffusion inconnu, nous pouvons trouver l'inconnu comme suit :

$$\frac{D^*(iconnu)}{D^*(connu)} = \frac{(\partial A_0 / \partial \tau')(iconnu)}{(\partial A_0 / \partial \tau')(connu)} \quad (II-5)$$

Une telle mesure n'est pas celle du coefficient de diffusion binaire  $D$  mais du coefficient de diffusion du traceur  $D^*$ . Dans le cas de la solution diluée, ces deux derniers ont la même valeur. [Cussler].

### 3.5. La dispersion de la lumière dynamique

Comme pour le cas de la résonance magnétique nucléaire, la dispersion de la lumière dynamique utilise un équipement cher pour une mesure relativement facile du coefficient de diffusion. La mesure n'exige aucune différence initiale de concentration, et ainsi est particulièrement adaptée aux solutions visqueuses. Cependant, à la différence de la résonance magnétique nucléaire, la mesure donne la valeur du coefficient de diffusion binaire, non pas celle du coefficient de diffusion du traceur. Cette méthode est particulièrement appropriée pour les solutions de polymère. [Cussler].

### 3.6. Quelques méthodes très précises

Chacune des méthodes énumérées plus haut, peuvent donner des résultats précis à quelques pour cent, ce qui est largement suffisant pour la plupart des recherches. Si une exactitude plus élevée est nécessaire, les interféromètres de Gouy, de Rayleigh et de Mach-Zehnder sont plus appropriés. Ces trois instruments peuvent être coûteux à construire et difficiles à utiliser, mais ils donnent des résultats très précis. [Cussler].

### 3.7. Les autres méthodes

Les méthodes communes restantes pour mesurer le coefficient de diffusion sont énumérées dans le tableau .A3 (voir l'annexe) dans l'ordre de leur valeur. Aucune de ces méthodes n'est généralement supérieure à celles décrites ci-dessus bien que chacune puisse être utilisée dans des cas bien spécifique.

Un résumé des méthodes décrites ci-dessus est regroupé dans le tableau .A3 dans l'annexe. [Cussler].

## 4. Corrélations pour le calcul du coefficient de diffusion

L'état physique des espèces influe directement sur leur coefficient de diffusion. C'est pour cette raison que des corrélations différentes existent pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les gaz, les liquides, les solides ainsi que dans les électrolytes.

### 4.1. Estimation du coefficient de diffusion en phase gazeuse

Lorsque les valeurs mesurées des coefficients de diffusion existent, il est préférable de les utiliser. Généralement, les erreurs de mesure sont inférieures à celles liées aux prévisions par des équations empiriques ou même semi théorique.

Les valeurs des coefficients de diffusion issues des données de mesures ou des corrélations doivent toujours être vérifiées afin de s'assurer de leur caractère raisonnable comparativement avec les valeurs généralement observées dans les situations semblables. Quelques corrélations bibliographiques relatives au coefficient de diffusion binaires sont reportées dans le tableau ci-dessous : [Perry].

Tableau II.3. Corrélations pour le calcul de coefficient de diffusion dans les mélanges binaires gazeux [Perry ].

Théorie	Equation	Erreur
Mélanges binaires non polaire à basse pression		
Chapman-Enskog (1952)	$D_{AB} = \frac{0,001858T^{3/2}M_{AB}^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}$ (II-6)	7,3%
Wilke-Lee (1955)	$D_{AB} = \frac{(0,0027 - 0,0005M_{AB}^{1/2})T^{3/2}M_{AB}^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}$ (II-7)	7,0%
Fuller-Schettler-Giddings (1966)	$D_{AB} = \frac{0,001T^{1,75}M_{AB}^{1/2}}{P\left[(\sum V)_A^{1/3} + (\sum V)_B^{1/3}\right]^2}$ (II-8)	5,4%
Slattery (1958)	$\frac{PD_{AB}}{(P_{CA}P_{CB})^{1/3}(T_{CA}T_{CB})^{5/12}M_{AB}^{1/2}} = a \left[ \frac{T}{(T_{CA}T_{CB})^{1/2}} \right]^b$ (II-9)	8,0%
Mélanges binaires polaire à basse pression		
Brokaw	$D_{AB} = \frac{0,001858T^{3/2}M_{AB}^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}$ (II-10)	9,0%
Autodiffusion à haute pression		
Mathur-Thodos $\{\rho_r \leq 1,5\}$	$D_{AA} = \frac{10,7 \times 10^{-5} T_r}{\beta \rho_r}$ (II-11)	5,0%
Lee-Thodos $\{\rho_r \leq 1\}$	$D_{AA} = \frac{0,77 \times 10^{-5} T_r}{\rho_r \delta}$ (II-12)	0,5%
Lee-Thodo $\{\rho_r > 1, G < 1\}$	$D_{AA} = \frac{(0,007094G + 0,001916)^{2,5} T_r}{\delta}$ (II-13)	17%
Mélanges supercritiques		
Sun - Chen	$D_{AB} = \frac{1,23 \times 10^{-10} T}{\mu^{0,799} V_{CA}^{0,49}}$ (II-14)	5%
Catchpole - King	$D_{AB} = 5,152 D_c T_r \frac{(\rho^{-0,667} - 0,4510)(1 + M_A / M_B) R}{(1 + (V_{CB} / V_{CA})^{0,333})^2}$ (II-15)	10%

$$M_{AB}^{1/2} = \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

$M_A$  et  $M_B$  sont les masses molaires de A et B, respectivement.  $T_{CA}$  et

$T_{CB}$  sont les températures critiques de A et B,  $P_{CA}$  et  $P_{CB}$  sont les pressions critiques de A et B,

$\sigma_{AB}$  = Le diamètre de collision effectif ( $\text{Å}$ )  $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)^{0.5}$ ,  $\Omega_D$  = C'est une valeur adimensionnelle qui découle de la fonction d'intégral de collision,  $V_i$  = volume de diffusion moléculaire (en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $D_{AA}$  = Coefficient d'autodiffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $T_r$  = température réduite  $T_r = T/T_c$  (K),  $\beta$  = constant  $\beta = M_A^{1/2} P_c / T_c^{5/6}$

$\rho_r$  = Densité réduite  $\rho_r = (\rho / \rho_c)$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\delta = M_A^{1/2} / P_c^{1/2} V_c^{5/6}$  ( $\text{s}/\text{cm}^2$ ),  $G$  = Flux de masse en phase gazeuse ( $\text{kg}/\text{s.m}^2$ ),  $\mu$  = Viscosité (Pa.s),  $V_{CA}$  = volume critique de composé A ( $\text{cm}^3/\text{g.mole}$ ),  $\rho$  = densité en ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $R$  = facteur de correction.

Tableau II.4. Corrélations pour le calcul du coefficient de diffusion dans les mélanges multicomposants gazeux [Perry ].

Théorie	Equation
Stefan-Maxwell, Smith et Taylor	$D_{im} = \left[ 1 - x_i \left( \sum_{j=1}^{N_C} N_j \right) / N_i \right] / \sum_{j=1}^{N_C} \left[ \left( x_j - \frac{x_i N_i}{N_i} \right) / D_{ij} \right] \quad (\text{II-16})$
Blanc	$D_{im} = \left( \sum_{j=1}^{N_C} \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (\text{II-17})$
Wilke	$D_{im} = \left( \sum_{j=1}^{N_C} \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (\text{II-18})$

$D_{im}$  = Diffusion de composé i dans un mélange m ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $x_i$  = fraction molaire de composé i,  $N_C$  = Nombre de composants,  $N_i$  = taux de transfert de masse.

#### 4.2. Estimation du coefficient de diffusion en phase liquide

Beaucoup plus de corrélations sont disponibles pour l'estimation des coefficients de diffusion dans la phase liquide que celle gazeuse. La plupart sont limitées à la diffusion binaire à dilution infinie  $D_{AB}^\circ$  ou à l'auto-diffusivité  $D_{AA}$ . Ceci reflète le caractère beaucoup plus complexe des phases liquides au niveau moléculaire.

La diffusion en phase gazeuse indique un effet négligeable de la variation de la composition sur l'idéalité thermodynamique. Par contre, la diffusion en phase liquide implique presque toujours des effets volumétriques et thermodynamiques dus aux variations de composition. Pour des concentrations plus grandes que quelques pourcents de A et de B, certaines corrections sont nécessaires pour obtenir la vraie diffusivité [Perry ].

### 4.2.1. Théorie de Stokes-Einstein

La base théorique de l'estimation du coefficient de diffusion dans l'eau est l'équation de Stokes –Einstein, elle est de la forme suivante :

$$D_{AB} = \frac{KT}{6\pi\mu r} \text{ ou } \frac{KT}{f} \quad (\text{II-19})$$

Où :

K : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$  ou  $1,38 \cdot 10^{-16} \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ),

$\mu$ : la viscosité dynamique ( $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),

r : le rayon moléculaire (m),

f : Coefficient de frottement,

Cette équation s'applique bien au phénomène de diffusion dans le cas d'un large nombre de molécules sphériques dans des solvants de petites masses moléculaires. Elle est également applicable dans le cas de molécules en suspension. [Perry ].

### 4.2.2. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans un mélange binaire dilué non électrolyte

Dans le tableau II.5, certaines corrélations permettant de calculer les diffusivités binaires dans les mélanges dilués sont regroupées : [Perry ].

Tableau II.5. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans un mélange binaire dilué non électrolyte. [Perry ].

Théorie	Equation	Erreur
Mélanges général		
Wilke-Chang	$D_{AB}^0 = \frac{7,8 \times 10^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (\text{II-20})$	20%
Tyn-Calus	$D_{AB}^0 = \frac{8,93 \times 10^{-8} (V_A / V_B^2)^{1/6} (\Psi_B / \Psi_A)^{0,6} T}{\mu_B} \quad (\text{II-21})$	10%
Umesi-Danner	$D_{AB}^0 = \frac{2,75 \times 10^{-8} (R_B / R_A^{2/3}) T}{\mu_B} \quad (\text{II-22})$	16%
Siddiqi-Lucas	$D_{AB}^0 = \frac{9,89 \times 10^{-8} V_B^{0,265} T}{V_A^{0,45} \mu_B^{0,907}} \quad (\text{II-23})$	13%
Solutions aqueuses		
Hayduk-Laudie	$D_{AE}^0 = \frac{13,16 \times 10^{-5}}{\mu_E^{1,14} V_A^{0,589}} \quad (\text{II-24})$	18%
Siddiqi-Lucas	$D_{AE}^0 = 2,98 \times 10^{-7} V_A^{-0,5473} \mu_E^{-1,026} T \quad (\text{II-25})$	13%
Mélanges Hydrocarboniques		
Hayduk-Minhas	$D_{AB}^0 = 13,3 \times 10^{-8} T^{1,41} \mu_B^{(10,21 V_A^{-0,191})} V_A^{-0,11} \quad (\text{II-26})$	5%
Matthews-Akgerman	$D_{AB}^0 = 32,88 M_A^{-0,61} V_D^{-1,04} \mu_E^{-1,026} T^{0,5} (V_B - V_D) \quad (\text{II-27})$	5%
Riazi-Whitson	$D_{AB} = 1,07 \frac{(\rho D_{AB})^0}{\rho} \left( \frac{\mu}{\mu^0} \right)^{-0,27-0,38+(-0,05+0,1e)/\rho} \quad (\text{II-28})$	15%

Où :

$D_{AB}^0$  = Diffusivité mutuelle à la dilution infinie ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),

$\Phi$  = facteur d'association du solvant (sans unité),

$V_A$  = volume molaire ( $\text{m}^3/\text{mole}$ ),

$\Psi_i$  = Parachor de composant i  $\Psi_i = (V_i \sigma^{1/4})$ ,

$R_A$  = Rayon de giration du composant i ( $\text{Å}$ ),

$\mu_E$  = viscosité dynamique de l'eau (Pa s),

$\mu_B$  = viscosité dynamique de composé B (Pa s),

$V_D$  = volume de diffusion  $V_D = 0,308 V_C$  avec  $V_C$  volume critique,

$\mu^0$  = corrélation en termes de viscosité utilisé par Riazi-Whitson,

$\omega$  = Facteur acentrique de Pitzer,

$P_r$  = pression réduite,

#### 4.2.3. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges binaires concentrés non électrolytes

Pour les solutions concentrées, les corrélations existantes sont reportées dans le tableau II.6.

Tableau II. 6. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges binaires concentrés non électrolytes.[ Perry].

Théorie	Equation
Caldwell-Babb	$D_{AB} = (x_A D_{BA}^0 + x_B D_{AB}^0) \beta_A$ (II-29)
Rathbun-Babb	$D_{AB} = (x_A D_{BA}^0 + x_B D_{AB}^0) \beta_A^n$ (II-30)
Vignes	$D_{AB} = D_{AB}^0 D_{BA}^0 \beta_A$ (II-31)
Leffler-Cullinan	$D_{AB} \mu_{mix} = (D_{AB}^0 \mu_B)^{x_B} (D_{BA}^0)^{x_A} \beta_A$ (II-32)
Cussler	$D_{AB} = D_0 \left[ 1 + \frac{K}{x_A x_B} \left( \frac{\partial \ln x_A}{\partial \ln a_A} - 1 \right) \right]^{-1/2}$ (II-33)
Cullinan	$D_{AB} = \frac{kT}{2\pi \mu_{mix} (V/A)^{1/3}} \left[ 1 + \frac{2\pi x_A x_B \beta_A}{1 + \beta_B (2\pi x_A x_B - 1)} \right]^{1/2}$ (II-34)
Asfour-Dullien	$D_{AB} = \left( \frac{D_{AB}^0}{\mu_B} \right)^{x_B} \left( \frac{D_{BA}^0}{\mu_A} \right)^{x_A} \zeta \mu \beta_A$ (II-35)
Siddiqi-Lucas	$D_{AB} = (C_B \bar{V}_B D_{AB}^0 + C_A \bar{V}_A D_{BA}^0) \beta_A$ (II-36)

Où :

$D_{AB}^0$  : Coefficient de diffusion de A dans B à dilution infinie ( $m^2/s$ ),

$D_{BA}^0$  : Coefficient de diffusion de B dans A à la dilution infinie ( $m^2/s$ ),

$\beta_A$  : Facteur thermodynamique de correction ( $\beta_A = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A}$ ),

$x_A$ : fraction molaire de A dans le mélange (A,B),

$x_B$ : fraction molaire de B dans le mélange (A,B),

$\mu_{mix}$  : viscosité de mélange,

$D_0$  : Coefficient de diffusion de référence,

$a_A$  : activité de composé A,

$C_i$  : concentration de composé i,

k : constante,

K : constante de Boltzmann,

$\zeta$  : relation pour prédire le coefficient de diffusion des alcanes à concentration modérée,

$\bar{V}_A$  : Volume molaire partiel de A,

$\bar{V}_B$  : Volume molaire partiel de B,

#### 4.2.4. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges multi-composants

Dans les mélanges multi-composés, il est difficile de développer des méthodes pour prévoir les coefficients de diffusion. Plusieurs théories ont été développées, mais la nécessité de données tel que ; les volumes purs de composant et de mélange, les données de viscosité de mélange, et les coefficients de diffusion binaires ont sensiblement limité l'utilité de ces théories.

Les équations généralisées de Stefan-Maxwell ne s'appliquent pas facilement aux liquides puisque les coefficients ne sont pas dépendants des conditions. Un cas particulier de diffusion à plusieurs éléments qui a été examinée est la diffusion diluée d'un corps dissous dans un mélange homogène (par exemple *A dans B + C*).

Umesi et Danner [Perry] ont comparé les trois équations données ci-dessous pour 49 systèmes ternaires. Les trois équations étaient équivalentes, donnant des déviations absolues moyennes de 25 pour cent. [Perry].

Tableau II.7. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges multicomposants.[ Perry ].

Théorie	Equation
Perkins-Geankoplis	$D_{am}\mu_m^{0,8} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n x_j D_{Aj}^0 \mu_j^{0,8} \quad (\text{II-37})$
Cullinan	$D_{am} = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n (D_{Aj}^0)^{x_j} \quad (\text{II-38})$
Leffler-Cullinan	$D_{am}\mu_m = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n (D_{Aj}^0 \mu_j)^{x_j} \quad (\text{II-39})$

Où :

$D_{Aj}$  : Le coefficient de diffusion de  $A$  dans  $j$  dans un mélange binaire,

$D_{am}$  : Le coefficient de diffusion de  $A$  dans  $m$  dans un mélange multicomposants,

$x_j$ : fraction molaire de  $j$ ,

$\mu_j$  : viscosité de composé  $j$ ,

$\mu_m$  : viscosité du mélange  $m$ ,

#### 4.2.5. Corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les mélanges binaires concentrés électrolytes

Lorsque des électrolytes sont ajoutés à un solvant, ils se dissocient à un certain degré. Il s'avérerait que la solution contient au moins trois composants : solvant, anions, et cations. Si la solution est électriquement neutre en chaque point (en admettant l'absence de tout champ potentiel électrique appliqué), les anions et les cations se répandent efficacement comme composant simple, et se meuvent en diffusion moléculaire. La diffusion des espèces anioniques et cationiques dans le dissolvant peut être traitée ainsi comme mélange binaire.

Nernst-Haskell ont bien développé la théorie de diffusion des sels en solution diluée. Leur théorie a été expérimentalement vérifiée. Elle est donnée comme suit :

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{RT}{F^2} \frac{\left| \frac{1}{n_+} \right| + \left| \frac{1}{n_-} \right|}{\frac{1}{\lambda_+^{\circ}} + \frac{1}{\lambda_-^{\circ}}} \quad (\text{II-40})$$

Avec

$R$  = constante des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,

$T$  = température, K

$F$  = constante de Faraday =  $96485 \text{ Coulombs/eq-g}$ ,

$n_+$  et  $n_-$  = valences du cation et de l'anion, respectivement,

$\lambda_+$  et  $\lambda_-$  = Conductivités ioniques molaires limites de du cation et de l'anion, respectivement dans l'eau ( $\text{A/cm}^2$ ) ( $\text{V/cm}$ ) ( $\text{eq-g/cm}^3$ ),

$D_{AB}^{\circ}$  = Coefficient de diffusion basé sur la molarité plutôt que normalité du sel dilué ( $A$ ) dans le solvant ( $B$ ),  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,

En remplaçant par les valeurs de  $R$  et  $F$ , ci-haut, on trouve la formule ci-dessous :

$$D_{AB}^{\circ} = 8,9304 \times 10^{-10} T \frac{\left| \frac{1}{n_+} \right| + \left| \frac{1}{n_-} \right|}{\frac{1}{\lambda_+^{\circ}} + \frac{1}{\lambda_-^{\circ}}} \quad (\text{II-41})$$

Les définitions précédentes peuvent être interprétées en termes de diffusivités et conductivités ioniques d'espèces. Les derniers sont facilement mesurés et dépendent de la température et de la composition.

Gordon [R.H. Perry] a proposé l'équation empirique suivante, qui est applicable jusqu'à une concentration de 2N:

$$D_{AB} = D_{AB}^{\circ} \frac{1}{C_B V_B} \frac{\mu_B}{\mu} \left( 1 + \frac{\ln \gamma_{\pm}}{\ln m} \right) \quad (\text{II-42})$$

Où :

$D_{AB}^{\circ}$  est donné par l'équation de Nernst-Haskell,

$\gamma_{\pm}$  : Coefficient d'activité ionique du soluté.

## 5. Conclusion

Beaucoup de corrélations existent pour la détermination du coefficient de diffusion  $D_{AB}$  dans les phases liquides et gazeuses la plupart de ces corrélations dérivent de la théorie cinétique des gaz. Souvent, ces corrélations sont suffisantes pour l'estimation de la diffusivité des composés en l'absence de valeurs expérimentales avérées.

## **CHAPITRE III**

# **ESTIMATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE QUELQUES PAIRES DE GAZ**

## 1. Introduction

L'approche théorique déduite de la théorie cinétique des gaz permet de relier le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  du composé A dans le mélange contenant les composés A et B à la masse molaire de ces composés, à la constante de Boltzmann, à l'intégrale de collision pour la diffusion ( $\Omega_{DAB}$ ) et à la longueur  $\sigma_{AB}$  calculée à partir de la taille de ces molécules. Cette approche fait appel à de nombreuses caractéristiques des molécules A et B considérées et nécessite des calculs assez lourds, notamment pour accéder à l'intégrale de collision ( $\Omega_{DAB}$ ). Il ne sera question dans ce chapitre que des corrélations empiriques proposées par Chapman-Enskog ; Slattery (1958) et Fuller, Schettler et Giddings. Ces équations présentent les avantages d'être plus aisées à mettre en œuvre et de ne faire appel qu'à des caractéristiques des composés facilement accessibles. [Jammongwong].

Pour plus d'exactitude, l'ensemble des calculs a été réalisé en utilisant l'Excel®.

## 2. Quelques corrélations pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les gaz

### 2.1. Relation de Chapman-Enskog (1952)

L'expression du coefficient de diffusion découle de la théorie cinétique des gaz. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\left( T^{3/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5} \right)}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (\text{III-1})$$

Avec

$D_{AB}$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$M_A, M_B$  : masses molaire [ $\text{g/mol}$ ] de A et B, respectivement,

T: température thermodynamique [K],

K: constante de Boltzmann  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,

$\sigma_{AB}$  : Le diamètre de collision effectif ( $\text{Å}$ ) c'est un facteur dépendant de la structure de la molécule. Il est donné par la relation ci-dessous :

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{III-2})$$

$\Omega_{DAB}$  : C'est une valeur adimensionnelle qui découle de la fonction d'intégral de collision. Elle est tabulée comme fonction de  $KT/\varepsilon_{AB}$ . La valeur de  $\Omega_{DAB}$  peut être calculée par des approximations analytiques telles que la relation de Neufeld et al. (1972) ; [Neufeld]:

$$\Omega_{DAB} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} \quad (\text{III-3})$$

Où :

$T^* = KT/\varepsilon_{AB}$  avec K la constante de Boltzmann,

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{0,5} \quad (\text{III-4})$$

Les paramètres de Lennard-Jones ;  $\sigma_{AB}$  et  $\varepsilon_{AB}$  peuvent être estimés pour les éléments non polaires et pour les molécules qui ne réagissent pas après collision.

L'équation est développée pour les mélanges de gaz dilués et composés de molécules non polaires, sphériques et monoatomiques. Cette équation donne de bons résultats sur un large intervalle de températures et prévoit des valeurs approximatives de  $D_{AB}$  très utiles. Les valeurs de  $D_{AB}$  estimées à partir l'équation de Chapman sont, en général, en accord avec l'expérimental avec 5 à 10% d'écart seulement. Dans de très peu de cas, cet écart peut aller jusqu'à 20%. [Nacef].

### Exemple d'application de la méthode de Chapman-Enskog

Le calcul de la valeur du coefficient de diffusion du system CO-CO<sub>2</sub> à 273,2 K et 1 atm (Pression totale) en utilisant l'équation de Chapman-Enskog. La valeur expérimentale de  $D_{AB}$  (CO-CO<sub>2</sub>) = 0,139 cm<sup>2</sup>/s.

Les données nécessaires sont :

Paramètre	M <sub>CO</sub> (g/mol)	M <sub>CO2</sub> (g/mol)	$\sigma_{CO}$ (Å)	$\sigma_{CO2}$ (Å)	$\varepsilon$ (CO)/K (K)	$\varepsilon$ (CO <sub>2</sub> )/ K (K)
Valeur	28,10	44,01	3,59	3,996	110	190

D'abord on calcule  $\sigma$  (CO- CO<sub>2</sub>) et T\*

$$\sigma_{(CO-CO_2)} = \frac{\sigma_{CO} + \sigma_{CO_2}}{2} = 3,793 \text{ Å}$$

$$T^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon_{CO}}{K} \frac{\varepsilon_{CO_2}}{K}\right)^{0,5}} = \frac{273,2}{(110 \times 190)^{0,5}} = 1,889$$

On calcule ensuite  $\Omega_{DAB}$  par la relation de Neufeld ci-dessous en utilisant l'Excel.

$$\Omega_{DAB} = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)}$$

$$\Omega_{DAB} = \frac{1,06036}{(1,889)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \times 1,889)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \times 1,889)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \times 1,889)} = 1,097$$

Donc

La valeur de  $D_{AB}$  (CO-CO<sub>2</sub>) est calculée par :

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\left(T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{0,5}\right)}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}}$$

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\left(273,2^{3/2} \left(\frac{1}{28,1} + \frac{1}{44,01}\right)^{0,5}\right)}{1 \times 3,793^2 \times 1,097} = 0,128 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$\text{Erreur} = \frac{(0,128 - 0,139)}{0,139} \times 100 = 7,914 \%$$

L'erreur dans la valeur du coefficient de diffusion  $D_{AB}$  est dans ce cas inférieure à 10 %.

## 2.2. Relation de Fuller, Schettler et Gidding, dite FSG (1966)

Une autre approche empirique pour l'estimation du coefficient de diffusion des gaz est appelée la méthode FSG. Elle sera utilisée pour des pressions allant jusqu'à 10 atm (et même plus). Elle est donnée par la relation suivante :

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{0,5}}{P \left[V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right]^2} \quad \text{(III-5)}$$

Avec :

$D_{AB}$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $P$  : [atm],  $T$  : [K].

$M_A$  et  $M_B$  sont les masses molaires du A et de B, respectivement [g/mol].

$V_A$  et  $V_B$  sont les volumes molaires du composé A et B (en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ), respectivement.

L'estimation du volume molaire de gaz spécifiques nécessiterait des données sur la structure atomique. Le tableau suivant donne les valeurs des volumes atomiques permettant de calculer le volume molaire de nombreux composés organiques en faisant la somme des volumes de diffusion atomiques.

Tableau III.1. Volume de diffusion atomique et volume de diffusion moléculaire de certains composés.

<b>C</b>	16,5	<b>H</b>	1,98	<b>O</b>	5,48	<b>N</b>	5,69	<b>Cl</b>	19,5
<b>S</b>	17,0	<b>H<sub>2</sub></b>	7,07	<b>D<sub>2</sub></b>	6,70	<b>He</b>	2,88	<b>N<sub>2</sub></b>	17,9
<b>O<sub>2</sub></b>	16,6	<b>Air</b>	20,1	<b>Ar</b>	16,1	<b>Kr</b>	22,8	<b>Xe</b>	37,9
<b>CO</b>	18,9	<b>CO<sub>2</sub></b>	26,9	<b>N<sub>2</sub>O</b>	35,9	<b>NH<sub>3</sub></b>	14,9	<b>H<sub>2</sub>O</b>	12,7
<b>CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b>	114,8	<b>SF<sub>6</sub></b>	69,7	<b>Cl<sub>2</sub></b>	37,7	<b>Br<sub>2</sub></b>	67,2	<b>SO<sub>2</sub></b>	41,1

La corrélation de FSG donne une bonne estimation du coefficient de diffusion et a été développée en minimisant l'erreur entre le coefficient de diffusion prédit et celui mesuré pour un grand nombre de gaz. Cette méthode est plus adéquate pour les gaz non polaires à basse température jusqu'à des températures modérées. En plus, elle donne une estimation du coefficient de diffusion très proche de celui qui est mesuré avec une erreur de  $\pm 5\%$  pour les alcanes, cétones et les composés aromatiques. [Nacef].

### Exemple d'application de la méthode de FSG

On va utiliser le même mélange binaire (CO-CO<sub>2</sub>) que l'exemple précédent  $T=273,2\text{ K}$ ,  $P=1\text{ atm}$ . Le coefficient de diffusion expérimental est  $0,139\text{ cm}^2/\text{s}$ ,

Les données nécessaires sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Paramètre	$M_{\text{CO}}$ (g/mol)	$M_{\text{CO}_2}$ (g/mol)	$V_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V_{\text{CO}_2}$ $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
Valeur	28,10	44,01	18,9	26,9

La relation de FSG est :

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0,5}}{P \left[ V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right]^2}$$

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} 273,2^{1,75} \left( \frac{1}{28,1} + \frac{1}{44,01} \right)^{0,5}}{1 \times \left[ (18,9)_{CO}^{1/3} + (26,9)_{CO_2}^{1/3} \right]^2} = 0,138 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Erreur} = \frac{(0,138 - 0,139)}{0,139} \times 100 = 0,719 \%$$

L'erreur dans la valeur du coefficient de diffusion  $D_{AB}$  est dans ce cas inférieure à 10 %.

### 2.3. Relation de Slattery (1958)

A basse pression une équation est développée pour estimer le coefficient de diffusion  $D_{AB}$ , elle est notée équation de Slattery et donnée par la relation suivante :

$$\frac{PD_{AB}}{(P_{CA}P_{CB})^{1/3} (T_{CA}T_{CB})^{5/12} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}} = a \left[ \frac{T}{(T_{CA}T_{CB})^{1/2}} \right]^b \quad (\text{III-6})$$

Pour les paires de gaz non polaires  $a = 2,745 \cdot 10^{-4}$  et  $b = 1,823$ . (Cette équation ne peut pas être utilisée pour le cas de l'hélium et de l'hydrogène).

Cette équation s'applique si l'un des constituants est l'eau et l'autre un gaz non polaire avec :

$$a = 3,64 \cdot 10^{-4} \text{ et } b = 2,334,$$

Où :

$D_{AB}$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $P$ : [atm],  $T$ : [K],  $M$ : [g/mol],

$T_{CA}$  et  $T_{CB}$  sont les températures critiques de A et B,

$P_{CA}$  et  $P_{CB}$  sont les pressions critiques de A et B,

L'équation de Slattery est en accord avec les résultats expérimentaux à pression atmosphérique avec un écart moyen par rapport aux données expérimentales d'environ 8 %.[Nacef].

### Exemple d'application de la méthode de Slattery

On va utiliser la même paire de gaz que précédemment (CO-CO<sub>2</sub>) dans les conditions suivantes : T=273,2 K , P=1atm. D<sub>AB</sub> (expérimentale) = 0,139 cm<sup>2</sup>/s,

Les données nécessaires au calcul sont :

Paramètre	M <sub>CO</sub> (g/mol)	M <sub>CO<sub>2</sub></sub> (g/mol)	P <sub>C</sub> (CO) (atm)	P <sub>C</sub> (CO <sub>2</sub> ) (atm)	T <sub>C</sub> (CO) (K)	T <sub>C</sub> (CO <sub>2</sub> ) (K)	A	b
Valeur	28,10	44,01	34,5	72,8	132,9	304,2	0,0002745	1,823

On applique la relation de Slattery

$$\frac{PD_{AB}}{(P_{CA}P_{CB})^{1/3} (T_{CA}T_{CB})^{5/12} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}} = a \left[ \frac{T}{(T_{CA}T_{CB})^{1/2}} \right]^b$$

$$\frac{1 \times D_{AB}}{(34,5 \times 72,8)^{1/3} (132,9 \times 304,2)^{5/12} \left(\frac{1}{28,1} + \frac{1}{44,01}\right)^{1/2}} = 0,0002475 \left[ \frac{273,2}{(132,9 \times 304,2)^{1/2}} \right]^{1,823}$$

On trouve la valeur du coefficient de diffusion :

$$D_{AB} = 0,131 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$\text{Erreur} = \frac{(0,131 - 0,139)}{0,139} \times 100 = 5,755 \%. \text{ [Nacef].}$$

L'erreur dans la valeur du coefficient de diffusion D<sub>AB</sub> est dans ce cas inférieure à 10 %.

### 3. Comparaison des valeurs de D<sub>AB</sub> expérimentale et corrélation de quelques paires de gaz

Les corrélations détaillées plus haut ont été utilisées pour l'estimation du coefficient de diffusion pour plusieurs paires de gaz dont la valeur expérimentale a été rapportée dans la littérature. Le tableau ci-dessous rassemble le résultat de ces calculs ainsi qu'une comparaison avec les valeurs expérimentales des D<sub>AB</sub>. Nous avons jugé utile de faire une comparaison succincte en séparant les paires de gaz ayant en commun un même composé.

Tableau III.2. comparaison des valeurs de  $D_{AB}$  (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'argon

Paires de gaz		T(K)	$D_{AB}$ Exp (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{AB}$ / FSG (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Chapman (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Slattery (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %
Ar	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	323	0,085	0,089	4,706	0,091	7,059	0,097	14,118
Ar	He	276	0,655	0,629	3,969	0,64	2,29	0,711	8,55
Ar	H <sub>2</sub>	295	0,84	0,767	8,69	0,776	7,619	0,79	5,952
Ar	Kr	273	0,121	0,123	1,653	0,116	4,132	0,119	1,653
Ar	CH <sub>4</sub>	298	0,205	0,215	4,878	0,208	1,463	0,212	3,415
Ar	SO <sub>2</sub>	263	0,078	0,097	24,359	0,089	14,103	0,092	17,949
Ar	Xe	195	0,052	0,053	1,923	0,049	5,769	0,053	1,923
Ar	NH <sub>3</sub>	255	0,152	0,176	15,789	0,15	1,316	0,142	6,579
Moyenne de l'erreur					8,246		5,469		7,517

D'après le tableau III.2, on remarque que lorsque l'un des composés en diffusion est l'argon, les trois corrélations utilisées pour le calcul de  $D_{AB}$  donnent des valeurs très proches de la valeur mesurée expérimentalement, avec une erreur moyenne ne dépassant pas les 9 %.

La seule exception est la paire de gaz (Ar-SO<sub>2</sub>), où l'erreur calculée entre la valeur expérimentale et les corrélations de Slattery et FSG est supérieur de 15 % et 24%, respectivement.

Le tableau III.3 compare la valeur expérimentale du coefficient de diffusion lorsque l'un des deux composés est le CO<sub>2</sub> et les valeurs estimées à l'aide des corrélations de Chapman, FSG et Slattery.

D'après les données du tableau III.3, on remarque que les résultats de calcul du  $D_{AB}$  sont très proches des valeurs expérimentales avec une erreur qui ne dépasse pas les 10 % dans la plupart des cas.

Le grand écart entre la valeur expérimentale et la valeur estimée à l'aide de la corrélation de Chapman, supérieur à 20 %, peut être attribué à l'existence de vapeur d'eau dans l'un des paires de gaz étudié.

Tableau III.3. Comparaison des valeurs de  $D_{AB}$  (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est le dioxyde de carbone

Paires de gaz		T(K)	$D_{AB}$ Exp (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{AB}$ / FSG (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Chapman (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Slattery (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %
CO <sub>2</sub>	He	298	0,62	0,571	7,903	0,582	6,129	0,661	6,613
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	298	0,169	0,164	2,959	0,15	11,243	0,156	7,692
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	313	0,13	0,125	3,846	0,119	8,462	0,124	4,615
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	273,2	0,096	0,099	3,125	0,079	4,167	0,097	1,042
CO <sub>2</sub>	CO	273,2	0,139	0,138	0,719	0,128	7,914	0,131	5,755
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	273,2	0,144	0,141	2,083	0,128	11,111	0,133	7,639
CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	473	0,198	0,226	14,141	0,208	5,051	0,212	7,071
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	307	0,201	0,222	10,448	0,156	22,388	0,174	13,433
Moyenne de l'erreur					5,653		9,558		6,733

Le tableau III.4 compare la valeur expérimentale du coefficient de diffusion lorsque l'un des deux composés est l'He et les valeurs estimées à l'aide des corrélations de Chapman, FSG et Slattery.

Tableau III.4. Comparaison des valeurs de  $D_{AB}$  (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'hélium

Paires de gaz		T(K)	$D_{AB}$ Exp (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{AB}$ / FSG (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Chapman (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Slattery (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %
He	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	423	0,618	0,521	15,696	0,648	4,854	0,792	28,155
He	N <sub>2</sub>	298	0,696	0,7	0,575	0,699	0,431	0,807	15,948
He	CH <sub>3</sub> OH	432	1,046	1,059	1,243	1,137	8,7	1,045	0,096
He	H <sub>2</sub> O	352	1,136	1,12	1,408	1,118	1,585	3,121	174,736
Moyenne de l'erreur					4,731		3,893		54,734

Les résultats obtenus montrent que les corrélations de Chapman et FSG donnent des coefficients de diffusion très proches de la valeur expérimentale tabulée. Cependant, l'équation de Slattery donne pour la quasi-totalité des paires de gaz (3/4) une erreur d'estimation du  $D_{AB}$  très grande allant jusqu'à 174 %. En effet, comme avancé plus haut, la corrélation de Slattery ne peut pas être utilisée pour le cas de l'hélium. Ce qui explique ces grands écarts.

Le tableau III.5 compare la valeur expérimentale du coefficient de diffusion lorsque l'un des deux composés est l'air et les valeurs estimées à l'aide des corrélations de Chapman, FSG et Slattery.

Tableau III.5. Comparaison des valeurs de  $D_{AB}$  (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'air

Paires de gaz		T(K)	$D_{AB}$ Exp (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{AB}$ / FSG (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Chapman (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Slattery (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %
Air	CO <sub>2</sub>	276	0,144	0,137	4,861	0,132	8,333	0,135	6,25
Air	He	276	0,632	0,581	8,07	0,625	1,108	0,707	11,867
Air	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	313	0,147	0,134	8,844	0,128	12,925	0,124	15,646
Air	H <sub>2</sub> O	313	0,292	0,274	6,164	0,231	20,89	0,291	0,342
Air	n-Hexane	294	0,081	0,075	7,407	0,071	12,346	0,079	2,469
Moyenne de l'erreur					7,069		11,12		7,315

On remarque que d'après les résultats rassemblés dans le tableau III.5 que la plupart des coefficients de diffusion calculés par les trois corrélations; Chapman, FSG et Slattery sont proches des valeurs de références rapportées dans la littérature. L'erreur moyenne ne dépasse pas 10 %. L'écart entre l'expérimental et la corrélation de Chapman dans le cas de la paire de gaz (Air-H<sub>2</sub>O) est supérieure à 20% a fait augmenter la moyenne de l'erreur calculée par cette corrélation.

Le tableau III.6 rassemble les résultats d'estimation des coefficients de diffusion par les principales corrélations; Chapman, FSG et Slattery, et les compare à la valeur expérimentale, dans le cas où l'un des deux composés est l'hydrogène.

On remarque que la plupart des coefficients de diffusion calculés par les corrélations de Chapman et FSG sont proches des valeurs expérimentales avec une erreur moyenne qui ne dépasse pas 10 %. L'équation de Slattery, quant à elle, donne des valeurs très grandes de l'erreur pour les paires de gaz (H<sub>2</sub>, Cyclohexane) et (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Nous ne disposons pas de suffisamment de données, à ce stade, pour expliquer cet écart. Il est, également, notable de remarquer que malgré que la corrélation de Slattery n'est pas recommandée pour l'estimation du coefficient de diffusion dans le cas où l'un des composés est l'hydrogène, les résultats obtenus pour les paires de gaz (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), (H<sub>2</sub>, acétone), (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) montrent que l'erreur dans l'estimation du  $D_{AB}$  ne dépasse pas les 1 %.

Tableau III.6. comparaison des valeurs de  $D_{AB}$  (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est  $H_2$ 

Paires de gaz		T(K)	$D_{AB}$ Exp (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{AB}$ / FSG (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Chapman (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Slattery (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %
H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	298,2	0,726	0,688	5,234	0,717	1,24	0,73	0,551
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	273,2	0,674	0,651	3,412	0,653	3,116	0,672	0,297
H <sub>2</sub>	Cyclohexane	289	0,323	0,304	5,882	0,323	0	0,372	15,17
H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	263	0,58	0,667	15	0,626	7,931	0,536	7,586
H <sub>2</sub>	Acétone	296	0,43	0,423	1,628	0,449	4,419	0,433	0,698
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	307	0,927	0,925	0,216	0,852	8,091	1,361	46,818
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	294	0,773	0,74	4,269	0,741	4,14	0,768	0,647
Moyenne de l'erreur					5,092		4,134		10,252

Le tableau III.7 compare la valeur expérimentale du coefficient de diffusion de quelques paires de gaz les valeurs estimées à l'aide des corrélations de Chapman, FSG et Slattery.

Tableau III.7. Comparaison des valeurs de  $D_{AB}$  (expérimentales-corrélations) de quelques paires de gaz

Paires de gaz		T(K)	$D_{AB}$ Exp (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{AB}$ / FSG (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Chapman (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Slattery (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %
O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	311	0,102	0,089	12,745	0,09	11,765	0,097	4,902
O <sub>2</sub>	Cyclohexane	289	0,076	0,074	2,632	0,07	7,895	0,08	5,263
CO	N <sub>2</sub>	373	0,322	0,303	5,901	0,299	7,143	0,305	5,28
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	378,2	0,077	0,091	18,182	0,077	0	0,086	11,688
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	298	0,044	0,06	36,364	0,051	15,909	0,056	27,273
Ethylène	H <sub>2</sub> O	328	0,236	0,229	2,966	0,173	26,695	0,205	13,136
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	352	0,361	0,358	0,831	0,283	21,607	0,357	1,108
Moyenne de l'erreur					11,374		13,002		9,807

D'après les données du tableau III.7, on remarque que les résultats de calcul du  $D_{AB}$  par la corrélation de Slattery donnent les plus petits écarts par rapport à l'expérimental sauf dans le cas de la paire de gaz (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) où l'erreur de calcul est supérieure à 27 %. Le calcul du coefficient de diffusion par les corrélations de Chapman et FSG donnent également des écarts par rapport à l'expérimental de l'ordre de 15 % et 36 %, respectivement. Il semblerait que la taille des molécules de la paire de gaz en question soit à l'origine des erreurs trouvées. L'équation de

Chapman donne également des erreurs supérieures à 20 % dans le cas où l'un des composés est l'eau.

Le tableau III.8 rassemble les résultats d'estimation des coefficients de diffusion par les principales corrélations; Chapman, FSG et Slattery, et les compare à la valeur expérimentale, dans le cas où l'un des deux composés est l'eau.

Tableau III.8. Comparaison des valeurs de  $D_{AB}$  (expérimentales-corrélations) pour les paires de gaz où l'un des composés est l'eau

Paires de gaz		T(K)	$D_{AB}$ Exp (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{AB}$ / FSG (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Chapman (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %	$D_{AB}$ / Slattery (cm <sup>2</sup> /s)	Erreur %
Air	H <sub>2</sub> O	313	0,292	0,274	6,164	0,231	20,89	0,291	0,342
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	352	0,361	0,358	0,831	0,283	21,607	0,357	1,108
Ethylène	H <sub>2</sub> O	328	0,236	0,229	2,966	0,173	26,695	0,205	13,136
He	H <sub>2</sub> O	352	1,136	1,12	1,408	1,118	1,585	3,121	174,736
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	307	0,201	0,222	10,448	0,156	22,388	0,174	13,433
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	307	0,927	0,925	0,216	0,852	8,091	1,361	46,818
Moyenne de l'erreur					3,672		16,876		41,596

D'après les données du tableau III.8, on remarque que les résultats de calcul du  $D_{AB}$  par la corrélation de FSG donnent de très bons résultats dans le cas où l'un des constituants est l'eau. Cependant, les corrélations de Slattery et de Chapman donnent les plus grands écarts par rapport à l'expérimental. L'erreur de calcul a même atteint 174 %. Il apparaît que seule la corrélation de FSG est appropriée pour le calcul de coefficient de diffusion pour les paires de gaz où l'un des constituants est la vapeur d'eau.

#### 4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de nous familiariser avec les différentes corrélations qui existent dans la littérature et qui estiment le coefficient de diffusion dans différents milieux. L'estimation du coefficient de diffusion pour plus de quarante (40) paires de gaz a été conduite en utilisant les corrélations de Chapman, FSG et Slattery. Les résultats obtenus montrent en général des valeurs très proches de celles tabulées dans la littérature avec des erreurs inférieures à 10 %.

L'équation de Slattery a donné des résultats intéressants dans le cas où l'un des gaz est l'hélium ou l'hydrogène alors que normalement elle est inutilisable dans ce cas. Parmi les trois

corrélations employées, c'est celle de FSG qui a donné à chaque fois les résultats les plus proches de l'expérimental avec une erreur moyenne sur l'ensemble des paires étudiés de 6,5%. Cette constatation nous permet d'avancer que l'équation de FSG est, en général, la plus appropriée et la plus juste pour la détermination du coefficient de diffusion dans les mélanges gazeux.

Cependant, dans de rares cas, nous avons remarqué un écart important entre la théorie et l'expérimental. Cet écart peut être attribué à la nature des gaz ou à l'inapplicabilité de la corrélation pour l'estimation du coefficient de diffusion.

## **QUATRIEME CHAPITRE**

### **MATERIEL ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

## 1. Introduction

Dans le présent chapitre, l'appareillage utilisé pour mesurer le coefficient de diffusion dans les liquides est décrit. L'influence de quelques paramètres sur le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  tels que l'influence de la température, la concentration et l'espèce qui se diffuse sont également abordés.

## 2. L'appareil d'essai pour analyser la diffusion dans les liquides

### 2.1. Description du dispositif

Pour analyser la diffusion dans les liquides, on utilise une solution saline concentrée. Elle se trouve dans un tube en U, dont l'extrémité est munie d'une rondelle avec plusieurs capillaires verticaux. Le tube en U est immergé dans un réservoir d'eau déminéralisée, de manière à ce que la rondelle et les capillaires soient sous la surface de l'eau. En raison du gradient de concentration entre l'eau et la solution, les ions de sel diffusent hors du tube en U, via les capillaires pour arriver dans l'eau déminéralisée. Les capillaires assurent le mouvement unidirectionnel des ions. Un agitateur placé dans le réservoir empêche la concentration saline d'augmenter à proximité de la rondelle, ce qui évite les différences de concentration dans le réservoir. Un appareil de mesure de conductibilité mesure la concentration saline dans le réservoir, fig IV.1. [Gunt].

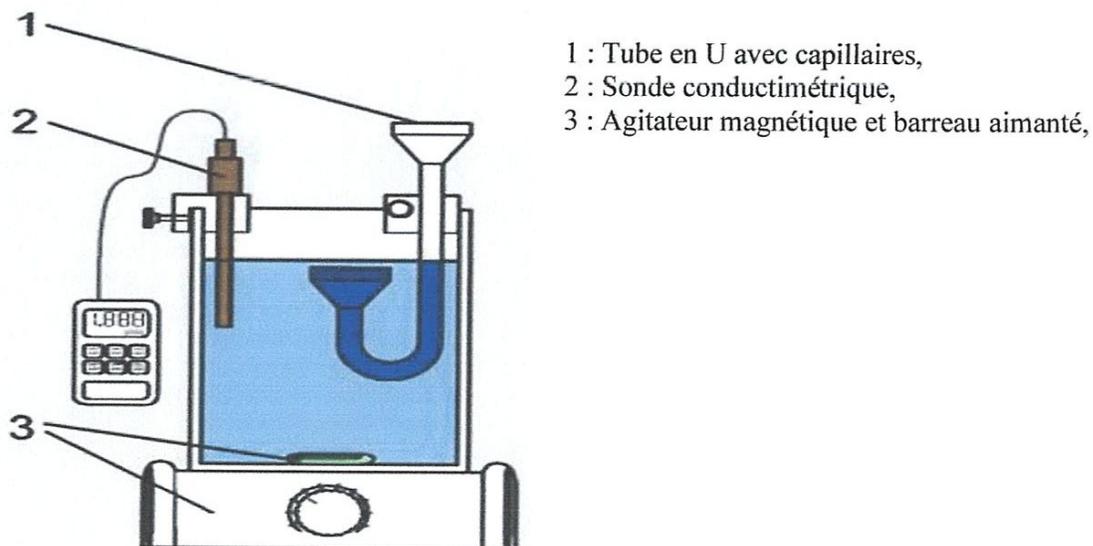


Figure IV.1: Schéma explicatif de l'appareil de suivi de la diffusion dans les liquides.

## 2.2. Caractéristiques techniques

- Réservoir avec agitateur de 1,5 L de volume,
- Vitesse de rotation de l'agitateur: 0-1500 tr/min,
- 253 capillaires en verre (Diamètre: 1mm, longueur: 5mm),
- Plages de mesure : conductibilité : 0-200 mS/cm.

## 2.3. Aptitude de l'appareil de mesure

- Mesure de la vitesse de transfert de matière en l'absence d'effets de convection,
- Utilisation de la loi de Fick pour calculer des coefficients de diffusion,
- La mesure de la vitesse de transfert pour différentes concentrations massiques,
- Etude des effets de concentration sur le coefficient de diffusion.

## 2.4. Mode opératoire

Les principaux éléments de l'appareil sont : une cellule de diffusion et un récipient d'essai. La cellule de diffusion est un tube en U obturé d'un côté à l'aide d'un disque à tubes capillaires. Cette cellule de diffusion est remplie avec une solution saline dont la concentration a été variée en fonction du paramètre étudié. Lors de l'essai, les ions salins doivent se diffuser dans les tubes capillaires à partir de cette solution.

Le récipient d'essai est rempli d'eau distillée sans minéraux et représente le réservoir d'ions. Ces derniers doivent se diffuser à partir des tubes capillaires vers le réservoir. La cellule de diffusion est fixée dans le récipient d'essai de manière à ce que le disque à tubes capillaires soit positionné à l'horizontale et se trouve au dessous du niveau d'eau dans le réservoir.

Avec cette disposition, la solution saline se trouve dans la partie inférieure du disque à tubes capillaires et de l'eau claire sans minéraux se trouve dans sa partie supérieure. Sur la longueur des tubes capillaires verticaux, on obtient ainsi un gradient de concentration défini tel que :  $dC/dx$ .

Grace au gradient de concentration, les ions se diffusent à travers les tubes capillaires depuis la solution saline jusque dans l'eau. Les tubes capillaires limitent ce déplacement à une direction unique.

Pour pouvoir indiquer le nombre d'ions diffusés à travers les tubes capillaires, la conductibilité de l'eau dans le récipient d'essai doit être mesurée en permanence et de manière régulière. Le changement de conductibilité  $dk/dt$  dans le récipient d'essai est une mesure linéaire directe du changement de quantité d'ions dans le récipient d'essai. L'eau est agitée en permanence à l'aide de l'agitateur magnétique afin de répartir uniformément les ions diffusés

pour une mesure de conductivité la plus exacte possible et pour éviter un enrichissement local au dessus du disque à tubes capillaires.

Les concentrations dans la solution saline et dans l'eau distillée doivent être considérées comme constantes en raison du faible nombre absolu d'ions diffusés. [Gunt.].

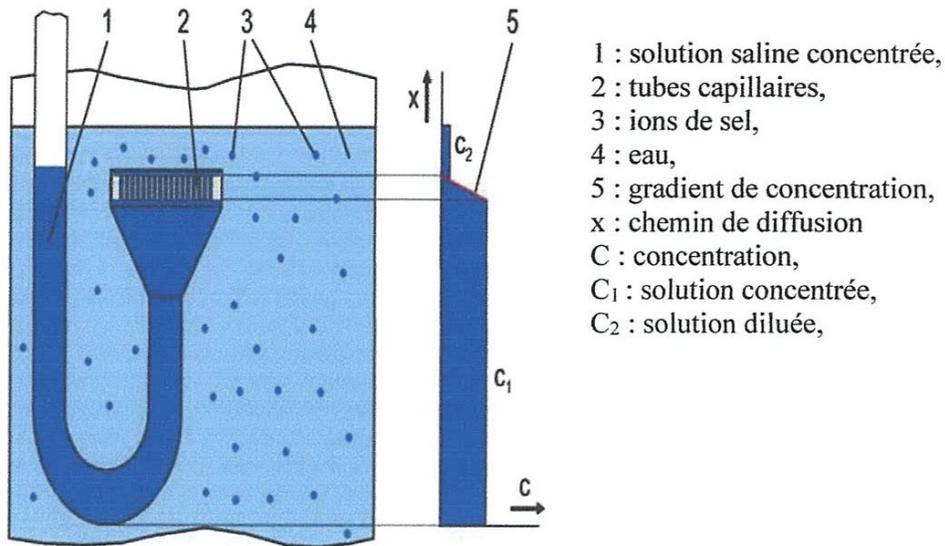


Figure IV.2: Diffusion des ions d'un électrolyte à travers les tubes capillaires vers le réservoir.



Figure IV.3: Photo de l'appareil de mesure du coefficient de diffusion dans les liquides.

## 2.5. Formules pour calcul du coefficient de diffusion dans les liquides

$$D_{AB} = \frac{4.V.x}{N.\pi.d^2.C_1.C_s} \frac{\Delta k}{\Delta t} \quad (\text{IV-1})$$

Avec :

V : volume de la solution avec concentration (réservoir) faible en m<sup>3</sup>,

t : temps en s,

D<sub>AB</sub> : coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>,

$\frac{\Delta k}{\Delta t}$  : changement de conductivité du réservoir sur la durée en  $\mu\text{S}.\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,

C<sub>1</sub> : concentration molaire de la solution dans le récipient avec une concentration élevée

x : chemin de diffusion (longueur des tubes capillaires) en m,

C<sub>s</sub> : conductibilité de la solution par concentration molaire dans un gros volume  $\frac{\Delta k}{\Delta C} = C_s$  (mS /cm mol),

N : nombre de tubes capillaires,

d<sub>c</sub> : diamètre d'un tube capillaire ,

## 3. Préparation des solutions

L'étude de l'estimation des coefficients de diffusion des électrolytes dans l'eau s'est focalisée sur quatre sels qui ont la propriété d'avoir des ions ou cations en communs. Les sels en question sont: NaCl , KCl , KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>. L'investigation s'est surtout intéressée à l'influence de deux paramètres sur la valeur du coefficient de diffusion en l'occurrence; la température et la variation de la concentration initiale en ions.

Quelque soit la solution électrolyte concernée par l'étude, on prépare d'abord un stock de la solution mère d'un volume de 1000 mL de 1M de concentration.

### Exemple de préparation

Pour la préparation de 1000 mL de NaCl (1M), il faut peser une masse égale à 58,737 g du sel NaCl et le dissoudre d'abord dans un bécher avec près de 400 mL d'eau. Verser la solution dans une fiole jaugée de 1000 mL, rincer le bécher avec de l'eau distillée et verser la solution de rinçage dans la fiole jaugée. Enfin amener la solution à 1000 mL à l'aide de l'eau distillée. La fiole est à la fin agitée afin d'homogénéiser la solution puis stockée en attendant son utilisation.

Les formules suivantes ont été utilisées pour la préparation des solutions mères.

$$m_{\text{NaCl}} = (C_{\text{NaCl}} V_{\text{fiolle}} \cdot M_{\text{NaCl}}) / \text{pureté}_{\text{NaCl}} \quad (\text{IV-2})$$

Avec

$m$  : la mass mesurée en NaCl (g)

$M$  : la mass molaire de NaCl (g/mole)

$C$  : la concentration (mole/L)

$V$  : le volume de la fiole (L)

$\rho$  : la pureté (%)

Ainsi, la masse à peser de NaCl est selon l'équation suivante :

$$m = (1 \text{ mole L}^{-1} \times 1 \text{ L} \times 58,443 \text{ g mole}^{-1}) / 0,995$$

$$m = 58,737 \text{ g}$$

La même procédure a été répétée pour les trois autres sels concernés par cette étude. Le tableau IV-1 donne les propriétés de chaque sel nécessaires aux calculs.

Tableau IV.1. Les valeurs nécessaires pour la préparation des solutions .

Composé	NaCl	KCl	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>
C (mole/L)	1	1	1	1
M (g/mole)	58,443	74,551	84,995	101,103
V (mL)	1000	1000	1000	1000
pureté (%)	99,5	100	100	100
m (g)	58,737	74,551	84,995	101,103

### Mesure de la conductivité

L'appareil utilisé pour mesurer la conductivité dans les liquides est un conductimètre de marque Inolab. il est représenté dans la figure suivante :

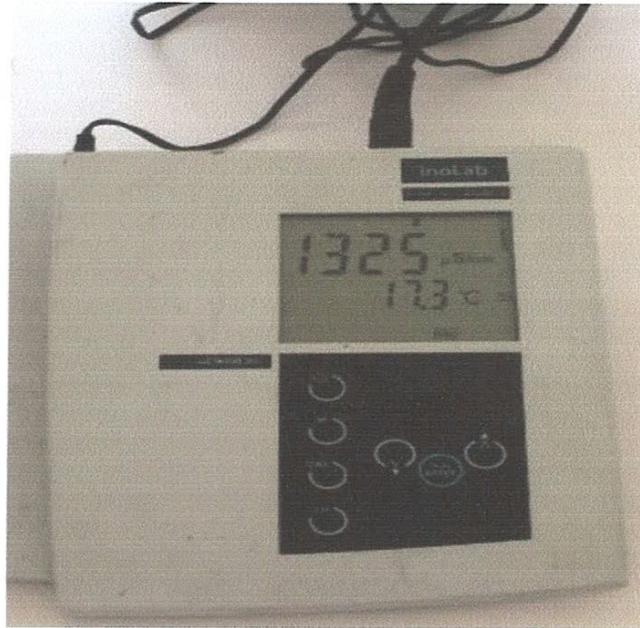


Figure IV.4: Photo du conductimètre utilisé dans le laboratoire.

## 4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le coefficient de diffusion dans les liquides

### 4.1. Influence de la température sur le coefficient de diffusion

Comme énoncé dans la partie théorique de ce manuscrit, le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  dans les liquides dépend de la température. Lorsque la température augmente le coefficient de diffusion augmente aussi. Une certaine proportionnalité entre le coefficient de diffusion et la température existe.

Afin d'étudier l'influence de la température sur le coefficient de diffusion, nous avons choisi d'étendre l'intervalle de température de 5 à 35 °C. La borne inférieure est justifiée par notre désir d'éviter les températures où un changement de phase est possible et la borne supérieure est justifiée par l'aspect technique de la mesure conductimétrique. La température a été incrémentée de 5 °C sur l'intervalle [5-35]°C. Afin de maintenir la température quasi constante pendant la durée de mesure de la conductibilité, ce qui n'a pas été aisé, nous avons isolé le réservoir contenant le tube de diffusion par de la mousse. L'isolation n'a été efficace que pendant une courte durée mais suffisante pour prendre des mesures de la conductibilité à une température ne variant que de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

#### **4.2. Influence de la concentration sur le coefficient de diffusion**

Comme énoncé dans la partie théorique de ce manuscrit, le coefficient de diffusion  $D_{AB}$  dans les liquides dépend de la concentration. Lorsque la concentration augmente le coefficient de diffusion diminue.

Afin d'étudier l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion, nous avons choisi trois concentrations 1M, 0,1 M, 0,01 M. Nous avons suivi la procédure expérimentale afin de récolter l'ensemble des données nécessaires à la détermination du coefficient de diffusion dans les électrolytes.

#### **4.3. Influence de l'espèce diffusante sur le coefficient de diffusion**

Afin d'élucider la contribution de chaque ion et son transport dans la solution sur la valeur du coefficient de diffusion, nous avons changé à chaque fois le cation ou l'anion pour se retrouver avec quatre sels; NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>. Nous avons suivi la procédure expérimentale afin de récolter l'ensemble des données nécessaires à la détermination du coefficient de diffusion dans les électrolytes.

### **5. Conclusion**

Ce chapitre décrit et détaille la procédure expérimentale que nous avons suivi afin de mesurer de manière expérimentale dans le chapitre suivant le coefficient de diffusion des électrolytes. L'influence de la température, de la concentration ainsi que celle de la nature du sel sur le  $D_{AB}$  ont été examinés.

## **CINQUIEME CHAPITRE**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS DE LA PARTIE EXPERIMENTALE**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons, les résultats des différentes expériences effectuées lors de l'étude de la diffusion dans les liquides.

## 2. Variation de conductivité de la solution avec le temps

Pour déterminer le coefficient de  $D_{AB}$  de l'électrolyte à chaque fois, nous avons monté le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent, puis nous avons démarré la mesure de la conductivité en fonction du temps. La figure ci-dessous illustre la variation de la conductivité en fonction du temps pour les quatre électrolytes concernés par cette étude, en l'occurrence NaCl, KCl,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ .

Notons que nous avons effectué une translation des courbes selon l'axe des X et selon l'axe des Y pour une meilleur comparaison.

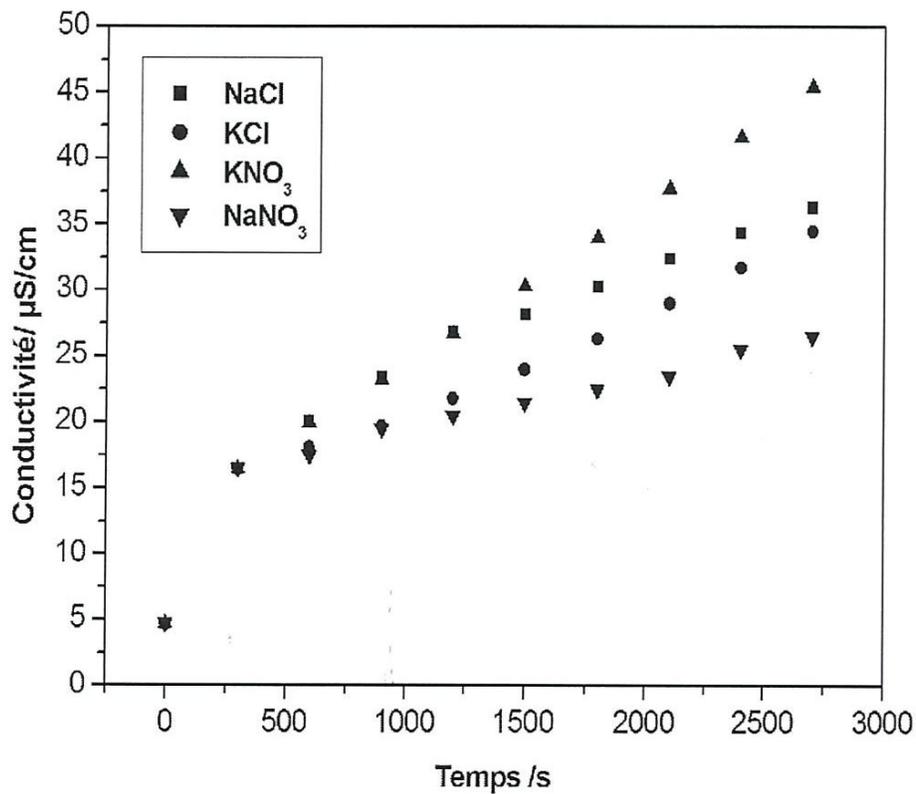


Figure V.1: Variation de la conductivité en fonction du temps à  $20^\circ\text{C}$ .

On remarque en premier lieu, que la conductivité augmente avec l'augmentation du temps. Ce résultat était prévisible car les ions et cations qui se trouvaient dans le compartiment en U et bien sur dans les tubes capillaires auront tendance à se déplacer par diffusion dans le réservoir grâce au gradient de concentration. Etant donné la grande différence de concentration, l'équilibre thermodynamique entre les deux compartiments ne peut être atteint qu'au bout de plusieurs heures, ce qui justifie l'augmentation progressive de la conductivité de la solution dans le réservoir.

L'autre remarque est que la conductivité de la solution se trouvant dans le réservoir augmente rapidement au démarrage de l'expérience, puis présente une proportionnalité linéaire en fonction du temps dès que 15 min d'expérience se serait écoulées.

La première étape représente l'état transitoire où la diffusion des espèces dépend du temps et de la distance qui sépare les deux compartiments ; le premier est le tube en U et le second le réservoir.

Etant donné que le coefficient de diffusion est estimé dans le cas où il y a transfert de matière en régime permanent, c'est la partie linéaire qui sera prise en considération tout au long des différents calculs qui vont suivre.

On note, également, que pour un même temps la conductivité augmente comme suit : ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{KNO}_3$ . La conductivité d'une solution dépend entre autre de la taille des ions en mouvement. Les anions et cations en plus de taille spécifique se trouvent hydratés en milieu aqueux. Le nombre moyen de molécules d'eau qui se déplacent avec l'ion dans une solution est appelé le nombre d'hydratation ( $n_h$ ). Le tableau ci-dessous donne le nombre d'hydratation des anions et cations.

Tableau V.1. Nombre d'hydratation des anions et cations [Levine].

Ion	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$n_h$	2	4	3	12	3,7	4	2	1	1

L'ordre de la conductivité des espèces étudiée en solution peut être expliqué en partie par l'état d'hydratation des ions qui constituent le sel.  $\text{Na}^+$  est quatre fois hydraté et  $\text{NO}_3^-$  est 3,7 fois, ce qui donne le sel avec la plus petite conductivité avec le temps.

### 3. Variation de conductivité de la solution avec la température

La figure V.2 illustre la variation de la conductivité du grand réservoir avec la température du milieu. On remarque que pour une même durée de la manipulation, la conductivité de la

solution augmente avec l'augmentation de la température. Cette constatation était prévisible car l'agitation thermique est plus importante lorsque la température est augmentée.

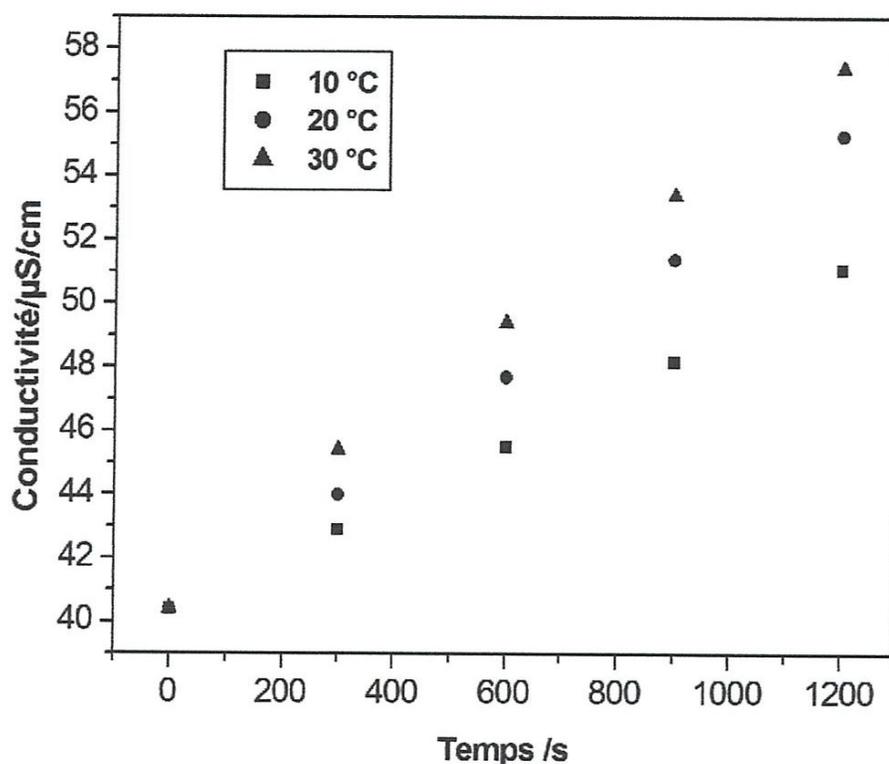


Figure V.2: Variation de la conductivité en fonction de la température pour KNO<sub>3</sub>.

#### 4. Calcul de la conductivité molaire $C_s$ à différentes températures

Afin de pouvoir appliquer l'équation (IV-1) du chapitre précédent, il est nécessaire d'avoir la valeur de  $C_s$  pour les faibles concentrations et aux différentes températures testées dans ce travail.

N'ayant trouvé que peu de données sur la valeur de  $C_s$  en fonction de la température et de la concentration, nous l'avons calculé en utilisant l'équation de stocks,

$$\lambda_{\infty} = \frac{z^2 e}{6\pi\mu r} \quad (\text{V-1})$$

Où :

$\lambda_{\infty}$  : Conductivités ioniques molaires limites du cation et de l'anion, en ( $\text{m}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),

Z : valence de l'ion,

$e$  : charge de l'électron égale  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Coulomb,  
 $\mu$  : viscosité dynamique de l'eau (Pa.s),  
 $r$  : rayon de l'ion (m),

À partir des valeurs du tableau V. 1, nous avons calculé le rayon des cations et anions comme suit à partir de l'équation (V-1)

$$r = \frac{z^2 e}{6\pi\mu\lambda_\infty} \quad (\text{V-2})$$

A partir des valeurs des rayons calculés pour 20 °C et en admettant que les rayons atomiques ne varient pas avec la température, nous avons estimé la valeur de  $C_s$  pour 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 °C en supposant que la concentration en électrolyte du réservoir est de l'ordre de  $10^{-3}$  M. Cette supposition est justifiée car les valeurs de conductivité considérées dans ce travail ne concernent que les 50 premières minutes où très peu de cations et anions seront passés du compartiment à grande concentration au compartiment à faible concentration.

Tableau V.2. Conductivité molaire des quelques électrolytes à 20 °C

Composé	NaCl	KCl	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>
$C_s$ (mS/cm mol)	112,286	133,073	128,720	107,933

## 5. Description de la méthode de calcul du $D_{AB}$

Dans cette section, nous décrirons en détail la méthode de calcul du coefficient de diffusion dans les électrolytes en prenant en exemple NaCl à 20 °C. Le calcul a été effectué en suivant la procédure expérimentale puis en utilisant la méthode théorique.

### 5.1. Calcul expérimental du $D_{AB}$

A partir de l'équation (IV-1) on calcul du  $D_{AB}$  de NaCl à 20 °C

$$D_{AB} = \frac{4.V.x}{N.\pi.d^2.C_1.C_S} \frac{\Delta k}{\Delta t}$$

Où :

V : volume de la solution (réservoir) avec concentration faible en  $m^3$  égale  $10^{-3} m^3$ ,

$\frac{\Delta k}{\Delta t}$  : Changement de conductivité du réservoir sur la durée de mesure en  $\mu S \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$  (la pente de droite) égale 0,00617 pour le cas du NaCl à 20 °C,

$C_1$  : concentration molaire de la solution dans le récipient avec une concentration élevée égale 1M,

x : chemin de diffusion (longueur des tubes capillaires) en m égale  $5 \cdot 10^{-3} m$ ,

$C_s$  : conductibilité de la solution par concentration molaire dans un gros volume  $\frac{\Delta k}{\Delta C} = C_s$  (mS/cm mol) égale 112,286 mS/cm mol.

N : nombre de tubes capillaires égale 253,

$d_c$  : diamètre d'un tube capillaire égale  $10^{-3} m$ ,

Donc :

$$D_{AB} = \frac{(4 \times 10^{-3} m^3 \times 5 \times 10^3 m)}{\left(253 \times 3,14 \times (10^{-3})^2 m^2 \times 1 mol \times 112286 \frac{\mu S}{cm \times mol}\right)} \times 0,00617 \frac{\mu S}{cm \times s}$$

$$D_{AB} = 1,383 \cdot 10^{-9} m^2/s$$

$$D_{AB} (exp) = 1,383 \cdot 10^{-5} cm^2/s.$$

## 5.2. Calcul théorique du $D_{AB}$

La relation de Nernst-Haskell qui est donnée par l'équation suivante nous permet de calculer le coefficient de diffusion dans les électrolytes :

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{RT \left[ \left( \frac{1}{n_+} \right) + \left( \frac{1}{n_-} \right) \right]}{F^2 \left[ \left( \frac{1}{\lambda_+} \right) + \left( \frac{1}{\lambda_-} \right) \right]} \quad (V-3)$$

Avec

R = constante des gaz = 8,314 J/mol-K,

T = température, K,

F = constante de Faraday = 96485 coulombs/ eq-g,

$n_+$  et  $n_-$  = valences du cation et anion, respectivement,

$\lambda_+$  et  $\lambda_-$  = conductivités ioniques limites dans l'eau ( $A/cm^2$ ) ( $V/cm$ ) ( $eq-g/cm^3$ ),

A partir de l'équation (V-3) on calcul  $D_{AB}$  de NaCl (1M) à 20 °C (293 K).

Les valeurs de conductivités ioniques de cation ( $Na^+$ ) et de l'anion ( $Cl^-$ ) sont 50,1 et 76,3 respectivement.

La viscosité de l'eau à 20 °C est égale 1,003 cP [Thermexcel].

Etant donné que les valeurs des conductivités ioniques molaires sont tabulées pour une température de 25 °C, il est nécessaire de les corriger en utilisant l'équation suivante:

$$\text{A } 20 \text{ °C, } T/334\mu_B = 293/(334 * 1,003) = 0,875$$

Donc les corrections de la conductivité ionique molaire sont

$$\lambda_+ = 50,1 (0,548) = 43,838$$

$$\lambda_- = 76,3 (0,548) = 66,763$$

Donc :

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{RT \left[ \frac{1}{n_+} + \frac{1}{n_-} \right]}{F^2 \left[ \frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_-} \right]}$$

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{(8,314)(293) \left[ \frac{1}{1} + \frac{1}{1} \right]}{96485^2 \left[ \frac{1}{43,838} + \frac{1}{66,763} \right]} = 1,385 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$D_{AB} \text{ (théo)} = 1,385 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$\text{Erreur} = \frac{(1,385 - 1,383)10^{-5}}{1,38310^{-5}} \times 100 = 0,145 \text{ \%}.$$

## 6. Influence de la température sur le coefficient de diffusion des électrolytes

Nous avons effectué les manipulations afin de déterminer l'influence de la température sur le coefficient de diffusion des quatre électrolytes. Les résultats obtenus ont été comparés avec les estimations théoriques calculées à partir de l'équation (V-3)

L'ensemble des résultats est dans la figure V.2 (a,b,c,d)

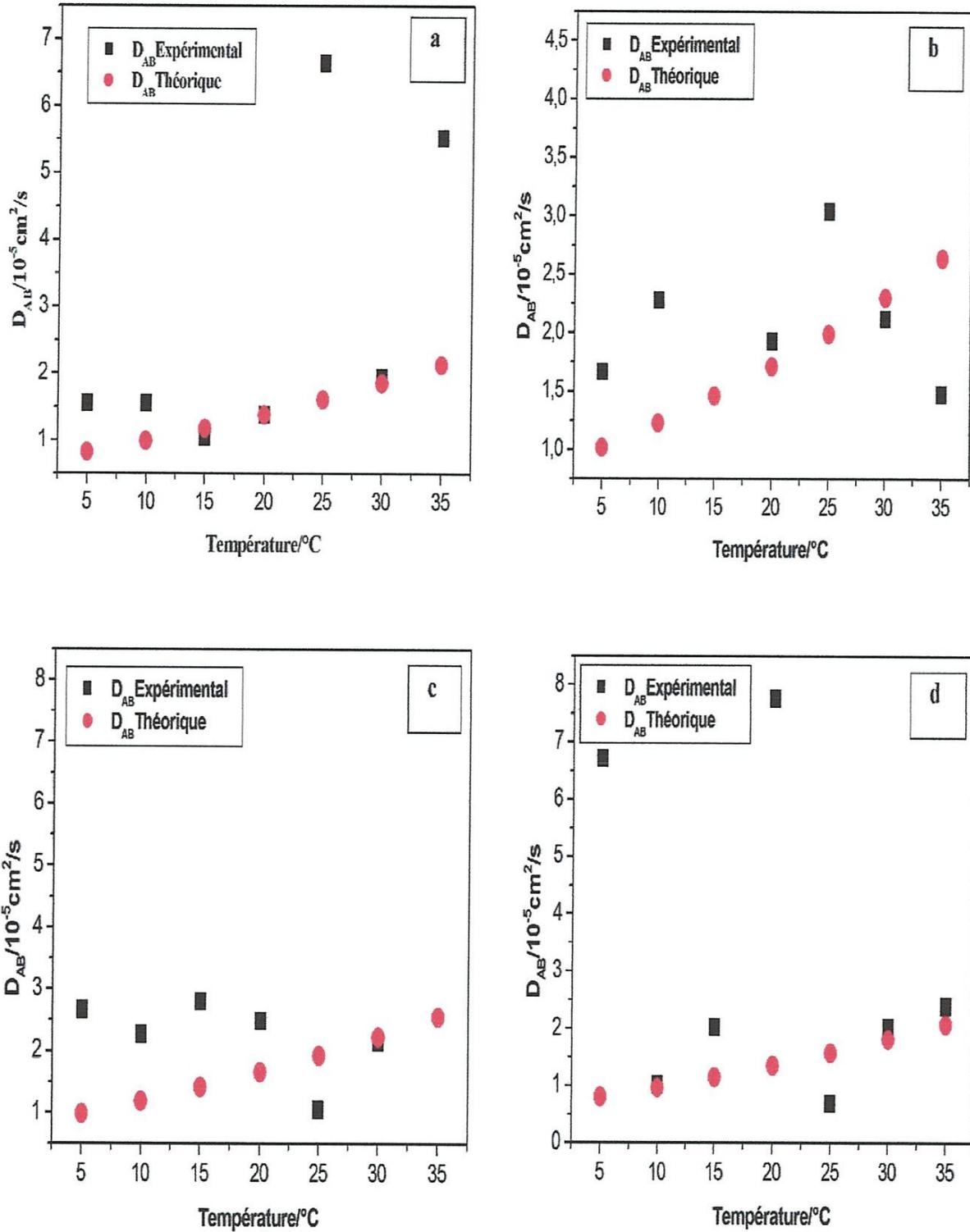


Figure V.3: Influence de la température sur le  $D_{AB}$  dans les électrolytes a) NaCl, b) KCl, c) KNO<sub>3</sub>, d) NaNO<sub>3</sub>

On remarque que les valeurs de  $D_{AB}$  obtenus sont parfois aléatoires, ceci peut être expliqué par l'état du conductimètre qui malgré son étalonnage nous a souvent donné des valeurs de la conductivité qui ne correspondent pas à nos attentes.

Au moment où on attendait une grande augmentation de la conductivité en fonction du temps pour une température élevée, nous obtenions une pente beaucoup plus petite que celle attendue.

Néanmoins, on remarque que certains points correspondent parfaitement avec les valeurs de  $D_{AB}$  estimés théoriquement ou affichent une erreur très acceptable. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des calculs théoriques et expérimentaux les plus probants.

Tableau V.3. Comparaison entre  $D_{AB}$  expérimental et théorique des électrolytes étudiés

T	$D_{AB} 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$							
	10		15		20		30	
	Théo	Expé	Théo	Expé	Théo	Expé	Théo	Expé
NaCl			1,17731	1,05409	1,385	1,383	1,86039	1,94618
Erreur%			11,690		0,145		4,408	
KaCl					1,71382	1,9316	2,30298	2,12233
Erreur%					11,275		8,512	
KNO <sub>3</sub>							2,22796	2,14897
Erreur%							3,676	
NaNO <sub>3</sub>	0,96407	1,01293					1,81113	2,02652
Erreur%	4,824						10,629	

Nous pouvons, également, avancer que le coefficient de diffusion est effectivement dépendant de la température mais aussi augmente avec l'augmentation de la température. Cette augmentation n'est pas linéaire mais suit une fonction polynomiale de second ordre comme nous l'avons développé en utilisant le logiciel Origin 6.0, tableau v.4.

Bien que les résultats obtenus ne soient pas à la hauteur de nos attentes, spécialement, à cause du dysfonctionnement du conductimètre, les résultats trouvés montrent un très bon accord entre l'expérimental et la théorie. Ce qui suggère que l'équation de Nernst-Haskell est bien appropriée pour le calcul du coefficient de diffusion dans les électrolytes.

Tableau V.4. Influence de la température sur le coefficient de diffusion des électrolytes.

Electrolyte	Fonction polynomiale de $D_{AB}$ et la température $Y = a + bT + c T^2$
NaCl	$D_{AB} = 0,67759 + 0,0271 T + 4,1145E-4 T^2$
KCl	$D_{AB} = 0,83878 + 0,03354T + 5,0933310^{-4}T^2$
KNO <sub>3</sub>	$D_{AB} = 0,81146 + 0,03245T + 4,9275 10^{-4}T^2$
NaNO <sub>3</sub>	$D_{AB} = 0,65965 + 0,02638T + 4,00569 10^{-4}T^2$

## 7. Influence des ions constituant le sel sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte

La figure V.4 rassemble les résultats les plus plausibles de l'étude expérimentale de l'étude de l'effet de la température et de l'ion constituant le sel sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte dans l'eau. Les courbes théoriques et les résultats expérimentaux sont assez proches. On remarque le coefficient de diffusion de l'électrolyte de NaNO<sub>3</sub> est inférieur à celui de NaCl sur tout l'intervalle de température étudié. La même remarque peut être faite concernant les sels KNO<sub>3</sub> et KCl. Le coefficient de diffusion de KCl est supérieur à celui de KNO<sub>3</sub> sur tout l'intervalle étudié. Il apparaît que le remplacement de l'anion Cl<sup>-</sup> par NO<sub>3</sub><sup>-</sup> diminue significativement les valeurs  $D_{AB}$ . La taille de l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et son nombre d'hydratation peuvent expliquer ce phénomène.

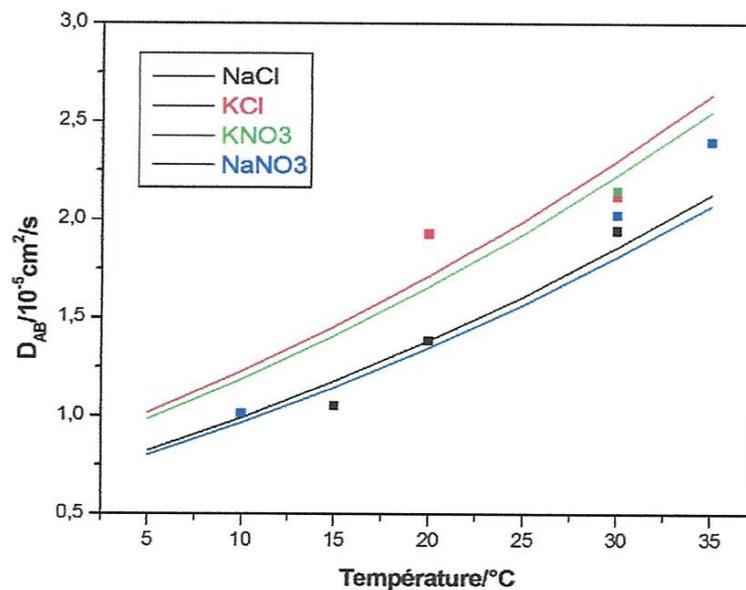


Figure V.4: Influence des ions constituant le sel sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte.

## 8. Influence de la concentration sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte

La figure V.5 rassemble les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'influence de la concentration de la solution se trouvant dans le tube en forme de U sur le coefficient de diffusion. Nous avons choisi trois concentrations différentes 1 M, 0.1 M et 0.01 M. Nous avons procédé comme précédemment pour la mesure de la conductivité et des calculs pour trouver les valeurs du coefficient de diffusion. L'ensemble des résultats est regroupé dans la figure V.5

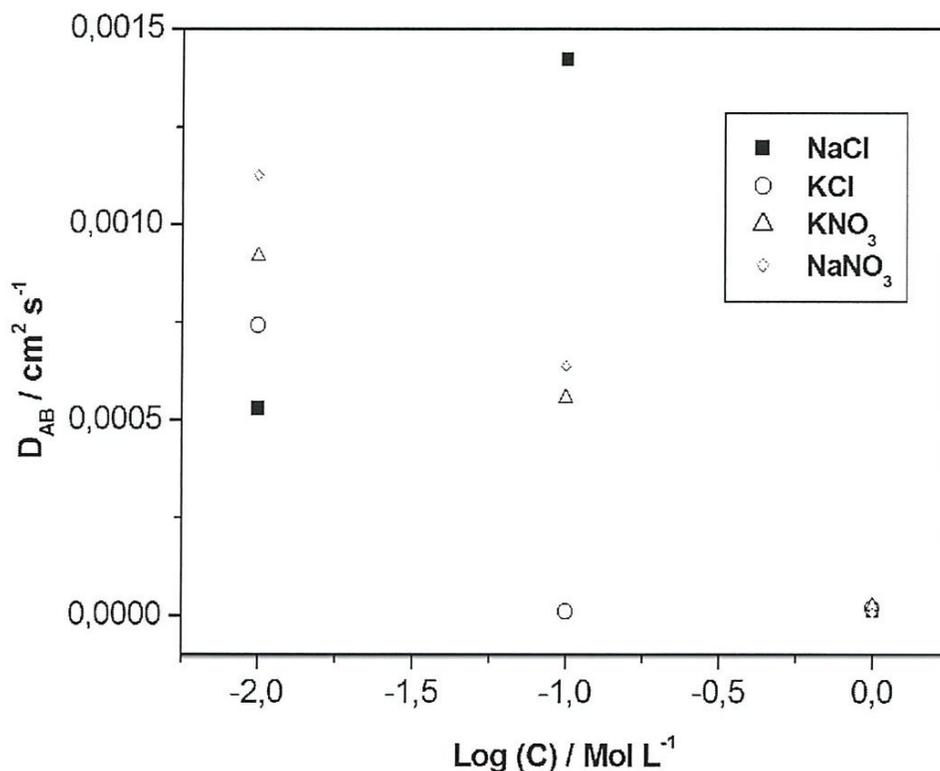


Figure V.5: Influence de la concentration sur le coefficient de diffusion de l'électrolyte.

Dans la figure V.5 est représenté le coefficient de diffusion des quatre électrolytes concernés par notre étude en fonction du logarithme de la concentration. Cette représentation a été choisie pour une meilleure visibilité de l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion.

On note une grande dépendance entre le coefficient de diffusion et la concentration. Cette remarque était attendue car contrairement au gaz, le coefficient de diffusion dans les liquides est influencé par la concentration des espèces en diffusion. C'est l'état physique des liquides qui dicte cette influence.

## 9. Conclusion

La mesure du coefficient de diffusion dans la phase liquide nous a permis de faire les remarques suivantes :

L'effet de la température est bien clair car plus la température augmente, plus le coefficient de diffusion augmente.

Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la concentration. Lorsque la concentration augmente le  $D_{AB}$  diminue.

Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la taille de molécule. Lorsque la taille de la molécule augmente le  $D_{AB}$  diminue. Ceci peut être expliqué par la diminution de la capacité de se mouvoir de la molécule lorsque sa taille augmente, du principalement à l'effet des forces de frottement.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de ce travail était l'estimation du coefficient de diffusion de plusieurs paires de gaz en employant des corrélations empiriques et en les comparant avec les valeurs de la littérature ainsi que la détermination expérimentale du coefficient de diffusion dans les électrolytes en se basant sur les manipulations expérimentales en utilisant un appareillage disponible dans le laboratoire .

Dans la première partie de ce travail le coefficient de diffusion a été calculé en se servant des trois corrélations les plus utilisées, en l'occurrence; FSG, Chapman et Slattery. Puis nous avons effectué une comparaison avec les valeurs expérimentales tabulées. Le calcul du coefficient de diffusion de quarante paires de gaz nous a amené à faire les remarques suivantes :

Dans la plupart des cas, les trois corrélations ont donné des estimations très proches des valeurs expérimentales. Néanmoins, quelques écarts ont été remarqués notamment dans le cas de la corrélation de Chapman principalement si l'eau est l'un des deux composés en diffusion.

L'équation de Slattery a donné des résultats intéressants dans le cas où l'un des gaz est l'hélium ou l'hydrogène alors que normalement elle est inutilisable dans ce cas. Parmi les trois corrélations employées, c'est celle de FSG qui a donné à chaque fois les résultats les plus proches de l'expérimental avec une erreur moyenne sur l'ensemble des paires étudiés de 6,5%. Cette constatation nous permet d'avancer que l'équation de FSG est, en général, la plus appropriée et la plus juste pour la détermination du coefficient de diffusion dans les mélanges gazeux.

Les mesures montrent qu'il est tout à fait possible d'obtenir des valeurs correctes du coefficient de diffusion, comparable aux valeurs reportées dans la littérature.

Les résultats des mesures expérimentales du coefficient de diffusion des électrolytes montrent que l'effet de la température est bien clair car plus la température augmente, plus le coefficient de diffusion augmente, due essentiellement à l'agitation thermique. L'effet de la concentration est également important puisque nous avons remarqué que lorsque la concentration augmente, le coefficient de diffusion diminue.

Malgré le dysfonctionnement du conductimètre utilisé au cours des manipulations, les résultats obtenus sont prometteurs et envisagent des aboutissements plus concrets si l'appareillage était plus performant.

Les résultats des calculs expérimentaux, montrent que l'équation de Nernst-Haskell est tout à fait appropriée pour le calcul des coefficients de diffusion dans les électrolytes.

# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- [Asano]: **K.Asano**. «Mass transfer from fundamentals to modern industrial applications». Tokyo .2006.
- [Benarbia]: **S.Benarbia**. «Détermination de la diffusivité de l'acétone et du chlorure de potassium diffusion dans les gaz et les liquides». Mémoire de master Université 08 Mai 1945 Guelma 2016.
- [Bird]: **R.B.Bird**. Stewart W.E.et Lightfoot .E.N. «Transport phenomena».Wiley. International édition .New York et London.1960.
- [Cussler]: **E . L . Cussler**. «Diffusion mass transfer in fluid Systems» .3<sup>ème</sup> Édition Université de Minnesota .2009.
- [Gunt] : **Manuel d'utilisation du dispositif expérimental**. [www.gunt.de/networks/gunt/sites/s1/mmcontent/produktbilder/08311000/Datenblatt/08311000%203.pdf](http://www.gunt.de/networks/gunt/sites/s1/mmcontent/produktbilder/08311000/Datenblatt/08311000%203.pdf).  
Téléchargé le 04 avril 2018.
- [Jammongwong]: **M.Jammongwong**. «Transfert de matière, Dynamique de la fluide, énergétique et procédés spécialité : génie des procédés et de l'environnement». Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse.2013.
- [Levine]: **Ira N . Levine**. «Physical chemistry». 6<sup>ème</sup> édition, Brooklyn College, 2009.
- [Menguy]: **L.Menguy**.« Diffusion de particules ».Lycée Montesquieu, Le Mans Septembre 2008.
- [Metz]: **C. R. Metz**. «Chimie Physique 1».3<sup>ème</sup> édition, université d'Indiana.
- [Nacef]: **M. Nacef**. «Polycopié de cours de transfert de matière». Université 08 Mai 1945 Guelma 2018.
- [Perry]: **R.H.Perry et D.W.Green**. «Perry's Chemical Engineer's Handbook».McGraw-Hill Companies, Inc, 1999.
- [Thermexcel]: [www.thermexcel.com/french/tables/eau-atm.htm](http://www.thermexcel.com/french/tables/eau-atm.htm). Consulté le 25 avril 2018.

# ANNEXES

**Tableau .A1:** Conductivité ionique limitée dans l'eau ( $A/cm^2$ )  
( $V/cm$ ) ( $g$ -equiv/ $cm^3$ ) à 25 °C.

Anion	$\lambda_-$	Cation	$\lambda_+$
OH <sup>-</sup>	197,6	H <sup>+</sup>	349,8
Cl <sup>-</sup>	76,3	Li <sup>+</sup>	38,7
Br <sup>-</sup>	78,3	Na <sup>+</sup>	50,1
I <sup>-</sup>	76,8	K <sup>+</sup>	73,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	68,0	Ag <sup>+</sup>	61,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5	Tl <sup>+</sup>	74,7
HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	54,6	(1/2)Mg <sup>2+</sup>	53,1
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40,9	(1/2)Ca <sup>2+</sup>	59,5
ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	39,8	(1/2)Sr <sup>2+</sup>	50,5
CNCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	41,8	(1/2)Ba <sup>2+</sup>	63,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	35,8	(1/2)Cu <sup>2+</sup>	54
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	32,6	(1/2)Zn <sup>2+</sup>	53
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	32,3	(1/3)La <sup>3+</sup>	69,5
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40,2	(1/3)Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	102
(1/2)C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74,2		
(1/2)SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80		
(1/3)Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	101		
(1/4)Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	111		

**Tableau .A2 :** viscosité de l'eau en fonction de températures à 1 atm

T (°C)	5	10	15	20	25	30	35
Viscosité de l'eau (cP)	1,52	1,308	1,139	1,003	0,891	0,798	0,72

**Tableau .A3:** Caractéristiques des meilleures méthodes de mesure du coefficient de diffusion.

méthode	La nature de la diffusion	coût de l'appareil	Construction de l'appareil	Différences des Concentrations requises	Valeur globale
La cellule de diaphragme	Etat pseudo-stationnaire	petit	facile	grand	Excellent ; un équipement simple l'emporte sur des résultats
Le couple infini	instable dans une plaque infinie	petit	facile	grand	Excellent mais limité aux solides
Dispersion de Taylor	Décomposition d'une impulsion	modérer	modérer	moyenne	Excellent pour les solutions diluées
La résonance magnétique nucléaire à écho de spin	Décomposition d'une impulsion	grand	difficile	aucun	Bon, fonctionne quand d'autres ne le font pas
La dispersion de la lumière dynamique	Décomposition d'une impulsion	grand	difficile	aucun	Très bon pour les polymères
Interféromètre de Gouy	Instable dans une cellule finie	grand	modérer	petit	Très bon ; d'excellentes données à grand effort
Interféromètre de Rayleigh et de Mach-Zehnder	Instable dans une cellule finie	grand	difficile	petit	Très bon ; meilleur pour la diffusion dépendant de la concentration
Interféromètre de méthode capillaire	Instable hors de la cellule finie	petit	facile	moyenne	Bon mais couramment utilisé uniquement avec des traceurs radioactifs

## Résumé

Les processus physiques et chimiques dépendent des propriétés des matériaux impliqués. L'une des propriétés les plus importantes des fluides est la diffusivité.

Le but de notre étude est de mesurer le coefficient de diffusion en phase liquide, plus précisément dans les électrolytes ainsi que dans la phase gazeuse pour plusieurs paires de gaz en utilisant des corrélations empiriques.

Les résultats des calculs empiriques montrent que parmi les trois corrélations examinées; en l'occurrence; Chapman, FSG et Slattery. Celle de FSG a donné les résultats les plus proches des valeurs tabulées. Ce qui suggère l'utilisation de cette corrélation en premier lieu pour l'estimation du coefficient de diffusion dans les paires de gaz.

Dans la phase liquide, nous avons montré que la diffusivité de NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub> et NaNO<sub>3</sub> dans l'eau dépend de la température, de la concentration de la solution ainsi que de la nature de l'électrolyte.

Il apparaît que les appareils fournissent des valeurs de diffusivités relativement proches des valeurs bibliographiques,

**Mots clé :** diffusivité, transfert de matière, conductivité électrique.

## ملخص

تعتمد الطرق الفيزيائية و الكيميائية أساسا على خصائص المواد المستعملة فيها. واحدة من أهم هذه الخصائص معامل انتشار المادة.

الهدف من هذه الدراسة قياس معامل انتشار المادة في الحالة السائلة خصوصا في الالكتروليتات وكذلك حساب معامل الانتشار في الحالة الغازية لأزواج مختلفة من الغازات باستخدام العلاقات التجريبية.

النتائج التي تحصلنا عليها تبين بأنه من بين العلاقات التي تم استخدامها لحساب معامل الانتشار في الحالة الغازية في هذه الحالة والتي كانتالي FSG, Chapman, FSG, Slattery علاقة FSG تعطينا نتائج أكثر قربا من النتائج التجريبية لذلك يقترح استخدام هذه العلاقة في المقام الاول لحساب معامل الانتشار في الغازات .

في الحالة السائلة بينا بأن معامل الانتشار لكلوريد الصوديوم والبوتاسيوم و نترات الصوديوم والبوتاسيوم في الماء المقطر يعتمد على درجة الحرارة والتركيز وكذلك طبيعة الالكتروليت.

نستنتج أن هذه الأجهزة تعطينا قياسات قريبة نسبيا من تلك المتعارف عليها في المراجع.

**الكلمات المفتاحية :** معامل انتشار المادة, انتقال المادة, الناقلية الكهربائية.