

## Chapitre IV

### Equation générale pour un mélange binaire-Equation de continuité

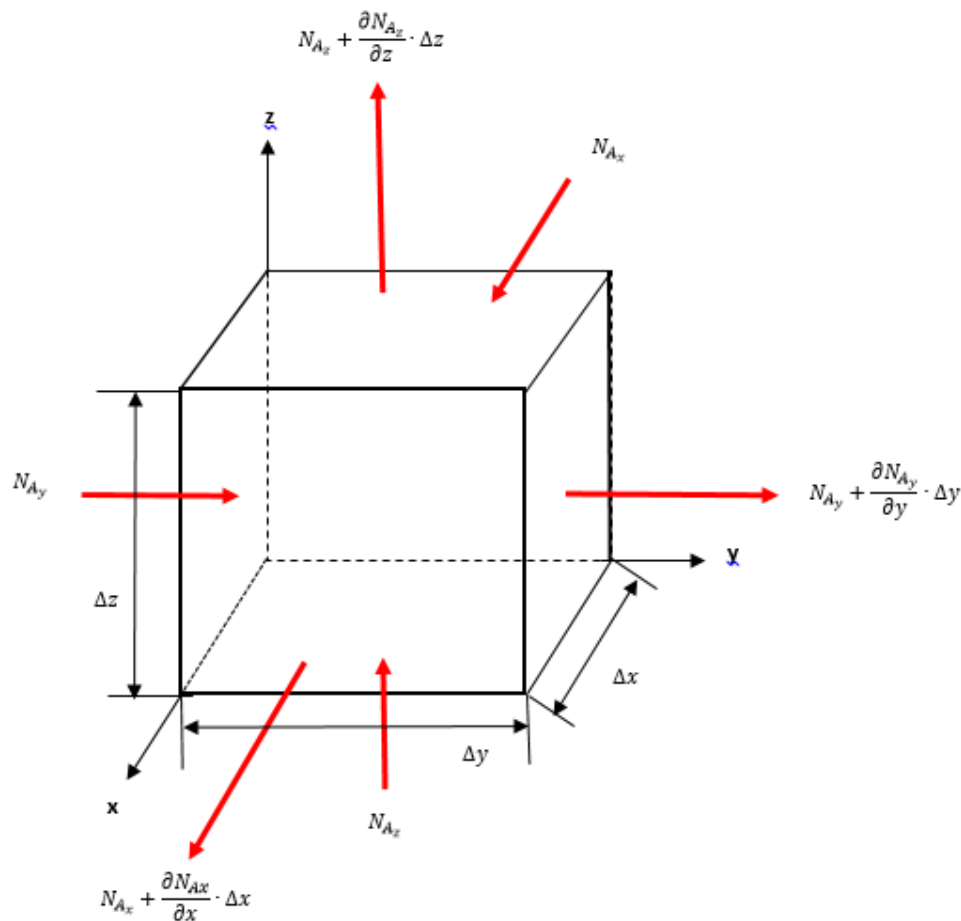
#### IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'établir l'équation générale pour un mélange binaire ainsi que l'équation de continuité et enfin trouver l'expression de la 2<sup>ème</sup> loi de FICK.

L'équation générale peut être établie à partir d'un bilan de matière sur un élément différentiel ou fini. C'est l'exemple d'un cube de volume  $\Delta V$  tel que  $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$

On s'intéresse au passage d'une espèce A à travers un élément de volume  $\Delta V$ . On considère le mouvement de l'espèce A dans un système tridirectionnel et le flux est perpendiculaire à la section de passage.

Le passage de l'espèce A à travers l'élément de volume  $\Delta V$  est schématisé comme suit :



## IV.2. Equation de continuité

Pour retrouver l'équation de continuité, il est nécessaire d'établir un bilan de matière sur un élément de fluide de volume  $\Delta V$ . Le bilan de matière global s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \text{[Nombre de moles de A entrant dans le volume } dV] \\
 & \quad - \\
 & \quad \text{[Nombre de moles de A sortant du volume } dV] \\
 & \quad +/- \\
 & \text{[Nombre de moles de A produites ou consommées par la réaction homogène dans le volume } dV] \\
 & \quad = \\
 & \text{[Nombre de moles de A accumulées dans le volume } dV]
 \end{aligned}$$

### IV.2.1. Bilan de matière molaire

Un bilan de matière molaire pour un mélange binaire (A+B) sera établi. Pour faciliter le calcul, le bilan sera établi en trois étapes.

**Pour l'espèce A, le bilan sera comme suit :**

**Etape 1 :** Calcul du terme

[Nombre de moles de A entrant dans  $dV$ ] - [Nombre de moles de A sortant de  $dV$ ]

$$\begin{aligned}
 = & \left[ N_{Ax} - \left( N_{Ax} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \right] \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t + \left[ N_{Ay} - \left( N_{Ay} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} \cdot \Delta y \right) \right] \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t \\
 & + \left[ N_{Az} - \left( N_{Az} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \cdot \Delta z \right) \right] \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Par les unités, il est facile de vérifier que le terme  $\left[ N_{Ax} - \left( N_{Ax} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \right] \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t$  représente le nombre de moles.

$$\text{Unités : } \overbrace{\left[ N_{Ax} - \left( N_{Ax} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \right] \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t}^{\text{Nombre de moles}}$$

$$N_{Ax} - \left( N_{Ax} + \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) : \text{Densité de flux molaire (mol/m}^2 \cdot \text{s)}$$

$$\Delta y \cdot \Delta z : \text{Section de passage (m}^2\text{)}$$

$$\Delta t : \text{Temps (s)}$$

Après calcul, l'étape 1 devient :

$$\text{[Nombre de moles de A entrant dans } dV] - \text{[Nombre de moles de A sortant de } dV]$$

$$= - \underbrace{\left( \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right)}_{\text{div}(\vec{N}_A)} \underbrace{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z}_{\Delta V} \cdot \Delta t$$

Enfin :

[Nombre de moles de A entrant dans dV] - [Nombre de moles de A sortant de dV]

$$= -\text{div}(\vec{N}_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t \dots \dots \dots (1)$$

**Étape 2 :** Calcul du terme [Nombre de moles de A accumulées dans le volume dV]

On a la variation du nombre de mole de A dans le volume  $\Delta V$  pendant un temps  $\Delta t$ . Le nombre de mole qui reste dans le volume représente l'accumulation.

$$[\text{Nombre de moles de A accumulées dans le volume dV}] = \Delta C_A \cdot \Delta V \dots \dots \dots (2)$$

Par les unités, il est facile de vérifier que le terme  $\Delta C_A \cdot \Delta V$  représente le nombre de moles.

$\Delta V$  : Élément de volume ( $\text{m}^3$ )

$\Delta C_A$  : Concentration molaire de A ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

**Étape 3 :** Calcul du terme

[Nombre de moles de A produites ou consommées par la réaction homogène]

Le nombre de mole de A produites par la réaction chimique représente la production.

$$\text{Production} = R_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t \dots \dots \dots (3)$$

Avec :  $R_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$  Vitesse de la réaction chimique ( $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$ )

Par les unités, il est facile de vérifier que le terme  $R_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t$  représente le nombre de moles.

$R_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$  : Vitesse de la réaction chimique ( $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$ )

$\Delta V$  : Élément de volume ( $\text{m}^3$ )

$\Delta t$  : Temps (S)

Remarque : Il est à noter que si dans le cas où l'espèce A est consommée, le terme consommation est le même que celui représentant le terme production mais précédé du signe (-).

$$\text{Consommation} = -R_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t$$

Le bilan à partir des équations (1), (2) et (3) donnera :

$$(Entrée) - (Sortie) + (Production) = (Accumulation)$$

$$\Rightarrow -div(\vec{N}_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t + R_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t = \Delta C_A \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow -div(\vec{N}_A) + R_A = \frac{\Delta C_A}{\Delta t} \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} = -div(\vec{N}_A) + R_A \dots \dots \dots (I)$$

**Pour l'espèce B, le bilan sera comme suit :**

En procédant comme précédemment, il est aisé de retrouver l'équation finale pour l'espèce B qui est similaire à celle obtenue pour l'espèce A.

$$\text{On a : } \frac{\partial C_B}{\partial t} = -div(\vec{N}_B) + R_B \dots \dots \dots (II)$$

$$(I)+(II) : \frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial C_B}{\partial t} = -div(\vec{N}_A) - div(\vec{N}_B) + R_A + R_B$$

$$\Rightarrow \frac{\partial (C_A + C_B)}{\partial t} = -div(\vec{N}_A + \vec{N}_B) + R_A + R_B$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = -div(\vec{N}_A + \vec{N}_B) + R_A + R_B$$

La vitesse molaire moyenne ou encore la vitesse du barycentre molaire du système a pour expression :  $\vec{V}^* = \sum C_i \cdot \vec{V}_i / \sum C_i$

$$\text{Et dans le cas du binaire (A+B) : } \vec{V}^* = \frac{C_A \cdot \vec{V}_A + C_B \cdot \vec{V}_B}{C} \Rightarrow C \cdot \vec{V}^* = C_A \cdot \vec{V}_A + C_B \cdot \vec{V}_B$$

Les termes  $C_A \cdot \vec{V}_A$  et  $C_B \cdot \vec{V}_B$  représentent respectivement les densités de flux  $\vec{N}_A$  et  $\vec{N}_B$

$$\text{D'où : } \vec{N}_A + \vec{N}_B = C \cdot \vec{V}^*$$

$$\text{Et enfin : } \frac{\partial C}{\partial t} = -div(C \cdot \vec{V}^*) + R_A + R_B \dots \dots \dots (III)$$

On peut distinguer deux types de systèmes : système réactif et système non réactif.

- **Cas d'un système non réactif :  $R_A + R_B = 0$**

$$(III) \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = -div(C \cdot \vec{V}^*)$$

Et si en plus la concentration totale du système C est constante et ce dans le cas où la température T et la pression P sont constantes :

$$\text{L'équation (III) devient : } \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \Rightarrow -div(C \vec{V}^*) = 0$$

$$\Rightarrow -C \cdot div(\vec{V}^*) = 0$$

$$\Rightarrow -div(\vec{V}^*) = 0$$

Il est important de noter que  $C_A$  et  $C_B$  peuvent évoluer mais la somme  $C_A + C_B$ , à savoir la concentration totale  $C$ , reste constante.

- **Cas d'un système réactif :  $R_A + R_B \neq 0$**

$$C = \text{Constante} \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \Rightarrow -\text{div}(C\vec{V}^*) + R_A + R_B = 0$$

L'équation (III) devient :  $\text{div}(\vec{V}^*) = \frac{R_A + R_B}{C}$

Les équations (I) et (II) sont sous une forme qui ne permet pas de connaître le profil de concentration. Pour accéder au profil de concentration, il faut faire intervenir la 1<sup>ère</sup> loi de Fick. Pour rappel, elle a pour expression :

$$\vec{J}_A^* = -D \overrightarrow{\text{grad}} C_A$$

$$\text{On a : } \vec{N}_A = \vec{J}_A^* + y_A(\vec{N}_A + \vec{N}_B)$$

$$\text{Sachant que : } \vec{N}_A + \vec{N}_B = C \cdot \vec{V}^* \text{ et que : } C_A = y_A \cdot C$$

On aura enfin :

$$\vec{N}_A = -D \overrightarrow{\text{grad}} C_A + C_A \cdot \vec{V}^*$$

Si on applique l'opérateur **div** sur cette expression on aura :

$$\Rightarrow -\text{div}(\vec{N}_A) = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A) - \text{div}(C_A \cdot \vec{V}^*)$$

D'après l'équation (I), on a :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div}(\vec{N}_A) + R_A$$

Par ailleurs, on a

$$\begin{aligned} \vec{N}_A &= -D \overrightarrow{\text{grad}} C_A + C_A \cdot \vec{V}^* \\ \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} &= -\text{div}(-D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A + C_A \cdot \vec{V}^*) + R_A \\ \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} &= \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A) - \text{div}(C_A \cdot \vec{V}^*) + R_A \\ \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}(C_A \cdot \vec{V}^*) &= \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A) + R_A \\ \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} + C_A \cdot \text{div}(\vec{V}^*) + \vec{V}^* \text{div}(C_A) &= D \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} C_A) + R_A \end{aligned}$$

$$\text{Or : } \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} C_A) = \nabla C_A = \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}$$

Ainsi l'équation :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}(C_A \cdot \vec{V}^*) = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_A) + R_A$$

Devient :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}(C_A \cdot \vec{V}^*) = D \cdot \nabla C_A + R_A \dots \dots \dots (*)$$

Si le système est non réactif (pas de réaction chimique)  $\Rightarrow R_A = 0$  et si aussi la vitesse moyenne de déplacement du barycentre molaire  $\vec{V}^*$  est négligeable (car souvent très faible) alors l'équation (\*) peut s'écrire enfin :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \cdot \nabla C_A$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

C'est l'équation de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick (Equation de diffusion)

Enfin, dans le cas d'un régime stationnaire,  $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \Rightarrow \boxed{D \cdot \nabla C_A = 0}$

#### IV.2.2. Bilan de matière massique

La même procédure est suivie que pour le bilan de matière molaire.

**Pour l'espèce A, le bilan sera comme suit :**

**Etape 1 :** Calcul du terme

$$[Quantité entrante] - [Quantité sortante] = \left[ n_{Ax} - \left( n_{Ax} + \frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \right] \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t + \left[ n_{Ay} - \left( n_{Ay} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} \cdot \Delta y \right) \right] \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t + \left[ n_{Az} - \left( n_{Az} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \cdot \Delta z \right) \right] \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t$$

Par les unités, il est facile de vérifier que le terme  $\left[ n_{Ax} - \left( n_{Ax} + \frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \right] \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t$  représente le nombre de grammes (masse).

$$\text{Unités : } \overbrace{\left[ n_{Ax} - \left( n_{Ax} + \frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \right] \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t}^{\text{Nombre de grammes (masse)}}$$

$$\left[ n_{Ax} - \left( n_{Ax} + \frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \right] : \text{Densité de flux massique (kg/m}^2\text{.s)}$$

$$\Delta y \cdot \Delta z : \text{Section de passage (m}^2\text{)}$$

$$\Delta t : \text{Temps (S)}$$

Après calcul, l'étape 1 devient :

$$[Q^{ts} \text{ entrante}] - [Q^{ts} \text{ sortante}] = - \underbrace{\left( \frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right)}_{\text{div}(\vec{n}_A)} \underbrace{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z}_{\Delta V} \cdot \Delta t$$

$$[Q^{ts} \text{ entrante}] - [Q^{ts} \text{ sortante}] = -\text{div}(\vec{n}_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t \dots\dots\dots(1)$$

**Etape 2 :** Calcul du terme *[accumulation]*

On a la variation de la masse de A dans  $\Delta V$  pendant un temps  $\Delta t$ . La masse qui reste dans le volume représente l'accumulation.

$$\text{Accumulation} = \Delta \bar{C}_A \cdot \Delta V$$

Par les unités, il est facile de vérifier que le terme  $\Delta \bar{C}_A \cdot \Delta V$  représente la masse de A.

$$\text{D'où : } [\text{accumulation}] = \Delta \bar{C}_A \cdot \Delta V \dots\dots\dots(2)$$

**Etape 3 :** Calcul du terme  $\pm \left[ \begin{smallmatrix} \text{production / consommation} \\ \text{réaction chimique homogène} \end{smallmatrix} \right]$

La masse de A produite par la réaction chimique représente la production.

$$\text{Production} = r_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{Avec : } r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \text{ Vitesse de la réaction chimique } \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right)$$

Le bilan à partir des équations (1), (2) et (3) donnera :

$$(\text{Entrée}) - (\text{Sortie}) + (\text{Production}) = (\text{Accumulation})$$

$$\Rightarrow -\text{div}(\vec{n}_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t + r_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t = \Delta \bar{C}_A \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow -\text{div}(\vec{n}_A) + r_A = \frac{\Delta \bar{C}_A}{\Delta t} \Rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div}(\vec{n}_A) + r_A \dots\dots\dots(I)$$

Il est à noter que si dans le cas où l'espèce A est consommée, le terme consommation est le même que celui représentant le terme production mais précédé du signe (-).

$$\text{Consommation} = -r_A \cdot \Delta V \cdot \Delta t$$

**Pour l'espèce B, le bilan sera comme suit :**

En procédant comme précédemment, il est aisé de retrouver l'équation finale pour l'espèce B qui est similaire à celle obtenue pour l'espèce A.

$$\text{On a : } \frac{\partial \bar{c}_B}{\partial t} = -\text{div}(\vec{n}_B) + r_B \dots \dots \dots \text{(II)}$$

$$\text{(I)+(II) : } \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial t} + \frac{\partial \bar{c}_B}{\partial t} = -\text{div}(\vec{n}_A) - \text{div}(\vec{n}_B) + r_A + r_B$$

$$\Rightarrow \frac{\partial (\bar{c}_A + \bar{c}_B)}{\partial t} = -\text{div}(\vec{n}_A + \vec{n}_B) + r_A + r_B$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\text{div}(\vec{n}_A + \vec{n}_B) + r_A + r_B$$

La vitesse massique moyenne ou encore la vitesse du barycentre massique du système a pour expression :  $\vec{V} = \sum \bar{c}_i \cdot \vec{V}_i$

$$\text{Et dans le cas du binaire (A+B) : } \vec{V} = \frac{c_A \cdot \vec{V}_A + c_B \cdot \vec{V}_B}{c} \Rightarrow \bar{c} \cdot \vec{V} = \boxed{\bar{c}_A \cdot \vec{V}_A} + \boxed{\bar{c}_B \cdot \vec{V}_B}$$

Les termes  $\bar{c}_A \cdot \vec{V}_A$  et  $\bar{c}_B \cdot \vec{V}_B$  représentent respectivement les densités de flux  $\vec{n}_A$  et  $\vec{n}_B$

$$\text{D'où : } \bar{c} \cdot \vec{V} = \vec{n}_A + \vec{n}_B$$

$$\text{Et enfin : } \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\text{div}(\bar{c} \cdot \vec{V}) + r_A + r_B \dots \dots \dots \text{(III)}$$

On peut distinguer deux types de systèmes : système réactif et système non réactif.

- Cas d'un système non réactif :  $r_A + r_B = 0$

$$\text{(III)} \Rightarrow \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\text{div}(\bar{c} \cdot \vec{V})$$

Et si en plus la concentration totale du système  $\bar{c} = \text{Constante}$  (Si la température et la pression sont constantes) :

$$\text{(III)} \Rightarrow \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0 \Rightarrow -\text{div}(\bar{c} \cdot \vec{V}) = 0$$

$$\Rightarrow \text{div}(\vec{V}) = 0$$

Il est important de noter que  $\bar{c}_A$  et  $\bar{c}_B$  peuvent évoluer mais la somme  $\bar{c}_A + \bar{c}_B$  reste constante.

- Cas d'un système réactif :  $r_A + r_B \neq 0$

$$\bar{c} = \text{Constante} \Rightarrow \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0 \Rightarrow -\text{div}(\bar{c} \cdot \vec{V}) + r_A + r_B = 0$$

$$\text{(III)} \Rightarrow \text{div}(\vec{V}) = \frac{r_A + r_B}{\bar{c}}$$



Les équations (I) et (II) sont sous une forme qui ne permet pas de connaître le profil de concentration. Pour accéder au profil de concentration, il faut faire intervenir la 1<sup>ère</sup> loi de Fick. Pour rappel, elle a pour expression :

$$\vec{J}_A = -D \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A$$

$$\text{On a : } \vec{n}_A = \vec{J}_A + \bar{y}_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B) \Rightarrow \vec{n}_A = -D \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A + \bar{C}_A \cdot \vec{V}$$

$$\text{Avec : } \bar{C}_A = y_A \cdot \bar{C}$$

$$\vec{n}_A = -D \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A + \bar{C}_A \cdot \vec{V} \Rightarrow -\text{div}(\vec{n}_A) = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A) - \text{div}(\bar{C}_A \cdot \vec{V})$$

$$(I) \quad \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = -\text{div}(\vec{n}_A) + r_A$$

$$\text{Or : } \vec{n}_A = -D \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A + \bar{C}_A \cdot \vec{V} \Rightarrow \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A) - \text{div}(\bar{C}_A \cdot \vec{V}) + r_A$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = \text{div}(\bar{C}_A \cdot \vec{V}) = \text{div}(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A) + r_A$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \bar{C}_A \cdot \text{div}(\vec{V}) + \vec{V} \text{div}(\bar{C}_A) = D \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A) + r_A$$

$$\text{Or : } \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} \bar{C}_A) = \nabla \bar{C}_A = \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial z^2}$$

$$\text{D'où : } \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} + \bar{C}_A \text{div}(\vec{V}) + \vec{V} \text{div}(\bar{C}_A) = D \cdot \nabla \bar{C}_A + r_A \dots \dots \dots (*)$$

Si le système est non réactif (pas de réaction chimique)  $\Rightarrow r_A = 0$

$$(*) \text{ devient : } \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = D \cdot \nabla \bar{C}_A$$

$$\boxed{\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial z^2} \right)}$$

C'est la 2<sup>ème</sup> loi de FICK (Equation de diffusion)

Cas d'un régime stationnaire, la 2<sup>ème</sup> loi de FICK devient :

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} = 0 \Rightarrow \boxed{D \cdot \nabla \bar{C}_A = 0}$$

Cours de transfert de matière R. KETRANE