

## CHAPITRE 2 : Estimation des coefficients de diffusion

### 1. Introduction

Le coefficient de diffusion peut être déterminé en utilisant des appareillages plus ou moins sophistiqués. 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.

### 2. Coefficients de diffusion (phase gazeuse, phase liquide)

Les valeurs des coefficients de diffusion tabulées dans les différentes références sont limitées car celles-ci donnent en général, la valeur du coefficient de diffusion à 25 °C d'un composé chimique par rapport à l'air. Très peu de données sont disponibles sur le coefficient de diffusion d'autres paires de gaz dans d'autres conditions de pression et de température. A partir de cette constatation, des chercheurs ont, depuis plusieurs décennies, tenté d'estimer le coefficient de diffusion à partir des propriétés physicochimiques des composés en diffusion.

#### 2.1. Coefficients de diffusion en phase gazeuse

Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'estimation de  $D_{AB}$  à basse pression pour un système binaire gazeux. En général, ces équations sont basées sur la théorie cinétique des gaz. **Hirschfelder et coll. (1949)**, utilisant le potentiel de Lennard-Jones pour évaluer l'influence des forces moléculaires, ont présenté une équation du coefficient de diffusion pour des gaz paires de molécules non polaires et non réactives:

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

Avec :

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

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

T: température thermodynamique [K],

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

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

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

$\Omega_{DAB}$  : C'est une valeur adimensionnelle qui découle de la fonction d'intégral de collision, il est tabulé comme fonction de  $KT/\epsilon_{AB}$ . Cette valeur peut être obtenue du tableau: 1.

Les valeurs de  $D_{AB}$  estimées à partir de cette équation, en général, en accord avec l'expérimental avec 5 à 10% d'écart seulement.

**Tableau A.1** L'intégrale de collision à utiliser avec le potentiel de Lennard- Jones pour la prédiction du coefficient de diffusion des gaz à basse densité.

$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for diffusivity)	$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for diffusivity)
0.30	2.840	2.649	2.7	1.0691	0.9782
0.35	2.676	2.468	2.8	1.0583	0.9682
0.40	2.531	2.314	2.9	1.0482	0.9588
0.45	2.401	2.182	3.0	1.0388	0.9500
0.50	2.284	2.066	3.1	1.0300	0.9418
0.55	2.178	1.965	3.2	1.0217	0.9340
0.60	2.084	1.877	3.3	1.0139	0.9267
0.65	1.999	1.799	3.4	1.0066	0.9197
0.70	1.922	1.729	3.5	0.9996	0.9131
0.75	1.853	1.667	3.6	0.9931	0.9068
0.80	1.790	1.612	3.7	0.9868	0.9008
0.85	1.734	1.562	3.8	0.9809	0.8952
0.90	1.682	1.517	3.9	0.9753	0.8897
0.95	1.636	1.477	4.0	0.9699	0.8845
1.00	1.593	1.440	4.1	0.9647	0.8796
1.05	1.554	1.406	4.2	0.9598	0.8748
1.10	1.518	1.375	4.3	0.9551	0.8703
1.15	1.485	1.347	4.4	0.9506	0.8659
1.20	1.455	1.320	4.5	0.9462	0.8617

#### Equation de Gilliland (1934)

Gilliland a développé une équation empirique en admettant que les diamètres de collision sont proportionnels à la racine cubique des volumes molaires à la température normale d'ébullition.

$$D_{AB} = 0,0043 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P[V_A^{1/3} + V_B^{1/3}]^2}$$

Avec,  $D_{AB}$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ];  $P$  : [atm];  $T$  : [K];  $V$  : volume molaire moléculaire [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $M_A$  et  $M_B$  : [ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]. A partir de cette équation on peut déduire une équation approximative pour le calcul du coefficient de diffusion à  $T_2$  et  $P_2$  si ce dernier est connu à  $T_1$  et  $P_1$  :

$$(D_{AB})_{T_2, P_2} = (D_{AB})_{T_1, P_1} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{P_1}{P_2}$$

Les valeurs de  $V_A$  et  $V_B$  sont les volumes molaires du gaz et de l'air (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 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:2.** Volume de diffusion atomique et volume de diffusion moléculaire de quelques 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

Source : E.N. Fuller, P.D.Shettler, J.C. Giddings, Ind. Eng.Chem., 58(5), 19 (1966).

## 2.2 Coefficients de diffusion en phase liquide

le coefficient de diffusion dans les liquides varie appréciablement avec la concentration et son estimation n'est pas aussi précise que celles des gaz. L'équation suivante sera utilisée pour les solutions diluées. Pour les solutions diluées, on recommande la corrélation de **Wilke et Chang** qui est la formule la plus utilisée :

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(\Phi M_B)^{0,5}}{\mu V_A^{0,6}}$$

Où :  $D_{AB}$  : coefficient de diffusion [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $T$  : [K],  $M_B$  : masse molaire du solvant [g/mol],  $V_A$  : volume molaire du soluté au point normal d'ébullition [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ],  $\mu$  : viscosité du solvant en CPoise ( $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$\Phi$  : facteur d'association du solvant (sans unité).

Wilke et Chang ont proposé que  $\Phi$  vaut 2,6 pour l'eau comme solvant; 1,9 pour le méthanol; 1,5 pour l'éthanol et 1,0 pour les solvants non associés tels que le benzène, éther, heptane.