



HAL
open science

Étude du transport des gaz à travers les milieux poreux

Jean-Paul Breton

► **To cite this version:**

Jean-Paul Breton. Étude du transport des gaz à travers les milieux poreux. *Journal de Physique*, 1970, 31 (7), pp.613-629. 10.1051/jphys:01970003107061300 . jpa-00206961

HAL Id: jpa-00206961

<https://hal.science/jpa-00206961>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE DU TRANSPORT DES GAZ A TRAVERS LES MILIEUX POREUX

par Jean-Paul BRETON

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Département de Physico-Chimie

(Reçu le 5 décembre 1969, révisé le 10 mars 1970)

Résumé. — On développe d'abord une théorie rigoureuse du transport d'un mélange de gaz diffusant à travers un lit de sphères, quand la température est uniforme. On intègre l'équation de Boltzmann en introduisant des conditions aux limites dans la solution. L'explication des divers phénomènes de transport dans les milieux poreux devient alors facile et cohérente. On trouve que la structure du milieu poreux a une grande influence sur le coefficient de diffusion de Knudsen, sur la séparation des mélanges isotopiques, et sur la self-diffusion ; dans ce dernier cas on obtient explicitement la condition de l'existence d'une singularité à pression nulle. Un autre résultat important mis en évidence est un effet d'interaction moléculaire qui apparaît dans le rapport des flux ; cela explique la séparation des mélanges isobariques, et les écarts, aux lois habituellement admises, des résultats expérimentaux sur l'effet de pression dans l'interdiffusion et sur le mouvement des sphères dans les gaz inhomogènes. On a également procédé à une étude expérimentale, qui a confirmé la théorie.

Abstract. — A rigorous transport theory for a mixture of gases diffusing through a bed of spheres when the temperature is uniform is first derived. The Boltzmann equation is solved, putting boundary conditions in the solution. The various transport phenomena in porous media are then easily explained in a consistent way. It is found that the structure of the porous medium has a large influence on the Knudsen diffusion coefficient, on the separation effect for isotopic mixtures, and on the self-diffusion ; in this latter case the condition for existence of a singularity at zero pressure is explicitly obtained. Another significant feature of the result is a molecular interaction effect which appears in the expression of the flux ratio ; this explains the separation effect for isobaric mixtures, and the experimental deviations to the usual laws observed for the pressure effect in interdiffusion and for the motion of spheres in nonhomogeneous gases. An experimental investigation was also performed and gave results in agreement with theory.

A. INTRODUCTION

I. Modèle représentatif. — Les milieux poreux forment un ensemble très vaste et très varié (fruits, sorbants, sables, membranes de diffusion gazeuse, graphite des piles atomiques...). Chaque milieu poreux forme lui-même un corps très complexe et ne peut être décrit que statistiquement et de façon approchée. L'interprétation théorique des phénomènes liés à ces milieux conduit à les représenter par un modèle simple et le plus voisin possible de la réalité. Deux modèles ont été principalement utilisés :

— le faisceau de capillaires cylindriques circulaires et indépendants,

— l'empilement isotrope de sphères identiques.

Le premier modèle conduit à des calculs plus simples, mais le second offre l'avantage d'une meilleure représentation de la réalité. C'est ce dernier que nous choisissons dans ce travail.

II. Régime d'écoulement. — Les calculs développés ici sont valables du régime moléculaire (nombre

des chocs avec la paroi $v_c \gg$ nombre des chocs intermoléculaires v_g) au régime visqueux ($v_g \gg v_c$), pour une température uniforme donnée.

III. Principales études antérieures — 1. DIFFUSION D'UN GAZ SIMPLE SOUS GRADIENT DE PRESSION OU PERMÉAMÉTRIE. — Les travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, sur cette question sont nombreux. On trouvera dans [1] et [2] des références sur les travaux expérimentaux. Quant aux études théoriques basées sur l'empilement de sphères, aucune n'est pleinement satisfaisante : celles de Deriaguine [3], Lassetre [4], Deriaguine et Bakanov [5], Breton et Massignon [6], [7] ne font pas intervenir la structure du milieu poreux, tandis que celle de Eberhardt et Bernstein [8] est incorrecte pour un lit de sphères. Enfin celles basées sur le modèle du « gaz de poussières » (les sphères du milieu poreux sont assimilées aux molécules d'un gaz parfait ; l'ensemble (milieu poreux + gaz) est donc considéré comme un mélange de deux gaz) ne font pas non plus intervenir la structure du milieu poreux, et leur validité reste d'ailleurs à démontrer ;

citons Deriaguine et Bakanov [9] (ici en outre les effets visqueux ne sont pas inclus), Evans, Watson et Mason [10], Mason, Malinauskas et Evans [11].

2. SELF-DIFFUSION SOUS PRESSION UNIFORME. — Nous disposons de la formule d'interpolation de Bosanquet [12], établie à partir de considérations très simples sur la notion de libre parcours d'une molécule, ainsi que de la théorie plus rigoureuse de Pollard et Present [13] pour un capillaire, mais aucune étude rigoureuse n'a été tentée pour le modèle de l'empilement de sphères.

3. DIFFUSION D'UN MÉLANGE SOUS GRADIENT DE PRESSION OU SÉPARATION. — Les flux des deux gaz sont de même sens et comme le plus léger s'écoule plus vite, le mélange recueilli après la traversée du milieu poreux est enrichi en ce constituant léger (application à la séparation des isotopes par diffusion gazeuse). Le modèle du faisceau de capillaires sert de base aux théories de la séparation de Kynch [14] et de Present et De Bethune [15], tandis que le modèle du lit de sphères a été utilisé par Breton et Massignon [6], [7]. Là encore on ne peut être satisfait. En effet, la théorie de Kynch prévoit également un effet de « taille » : pour un mélange de deux gaz isobariques il y a enrichissement en constituant formé des plus « grosses » molécules ; la théorie de Breton et Massignon prévoit également un effet de taille, mais inversé à celui de Kynch (voir la formule (91) de [6]) ; quant à la théorie de Present et De Bethune, elle ne prévoit qu'un effet de masse. En outre aucune de ces théories ne fait intervenir la structure du milieu poreux.

4. INTERDIFFUSION D'UN MÉLANGE BINAIRE A L'INTÉRIEUR D'UN MILIEU POREUX. — Les flux des deux constituants sont opposés et l'on s'intéresse généralement à deux grandeurs : le rapport $-R_{ij} = \Gamma_i/\Gamma_j$ des deux flux à pression uniforme, et la différence de pression Δp_0 nécessaire pour annuler la somme des deux flux. On dispose des résultats expérimentaux de Kramers et Kistemaker [16], de Hoogschagen [17], de Wicke et Hugo [18], de Waldmann et Schmitt [19], de Evans, Watson et Truitt [20], et de Volobuev et Suetin [21]. Des explications théoriques élémentaires ont été fournies par Kramers et Kistemaker [16], Wicke et Hugo [18], Scott et Dullien [22]. Des théories plus rigoureuses, mais qui donnent finalement le même résultat ont été édifiées par Kucherov et Rikenglaz [23], Waldmann [24], Mason, Malinauskas et Evans [11].

Toutes ces théories prévoient que le rapport R_{ij} est indépendant de la pression et égal à la racine carrée du rapport m_j/m_i des masses des molécules. Cela est en contradiction avec les résultats expérimentaux sur le mélange Ar-CO₂ [19], pour lesquels le signe de Δp_0 , donc aussi le signe de $R_{ij} - 1$, change pour une valeur intermédiaire de la pression entre le régime moléculaire et le régime visqueux.

5. MOUVEMENT D'UNE SPHÈRE DANS UN MÉLANGE DE GAZ. — Le mouvement d'un mélange de gaz à travers un lit de sphères supposées fixes est un phénomène tout à fait similaire à celui du mouvement de sphères dans un mélange de gaz supposé immobile. Par conséquent, toute interprétation des phénomènes de transport doit également expliquer les résultats expérimentaux sur le mouvement des sphères dans les mélanges de gaz non uniformes. Or les résultats expérimentaux de Schmitt et Waldmann [25], [24] montrent un changement important et jusque-là inexpliqué quand on passe des pressions faibles (libre parcours moyen $\lambda_g \gg r =$ rayon des sphères) aux pressions élevées ($\lambda_g \ll r$).

IV. But du présent travail. — Ainsi, aucune des théories citées ci-dessus n'est satisfaisante. Nous développons ici une théorie générale, la plus rigoureuse possible, valable pour un mélange binaire du régime moléculaire au régime visqueux, et qui explique correctement l'ensemble des résultats expérimentaux. Nous procédons ensuite à des vérifications expérimentales. Nous verrons que tous les désaccords cités dans le paragraphe III s'interprètent aisément : ils proviennent soit d'effets de la structure du milieu poreux, soit d'effets d'interaction moléculaire.

B. MISE EN ÉQUATION DU PROBLÈME

I. Milieu poreux et gaz. — 1. Pour caractériser « en moyenne » un empilement de sphères, deux paramètres sont nécessaires, par exemple, le rayon commun r de ces sphères et leur nombre par unité de volume. Nous utilisons ici deux autres paramètres : la porosité δ et la longueur λ_c caractéristique de la dimension moyenne des pores : c'est la moyenne des cordes interceptées par les sphères et extérieures aux sphères. Cette longueur est liée à la surface spécifique S_0 par [26] :

$$\lambda_c = \frac{4\delta}{S_0} = \frac{4}{3} \frac{\delta}{1-\delta} r \quad (1)$$

(elle vaut donc le double du rayon de pore).

La structure d'un tel milieu est liée à la disposition relative des diverses sphères entre elles. Il est facile de montrer qu'elle est définie par la densité de distribution à deux variables $p(\lambda, \theta) d\lambda d\theta$ qui donne la probabilité qu'un segment AB quelconque s'appuyant sur deux sphères voisines (Fig. 1) ait la longueur $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ et fasse l'angle $(\theta, \theta + d\theta)$ avec la normale en A à la sphère.

a) Dans le cas limite d'un milieu illimité de porosité très voisine de l'unité ($\delta \simeq 1$; $1 - \delta \ll 1$), le rayon des sphères est beaucoup plus petit que leur distance moyenne, il s'ensuit que la corrélation entre

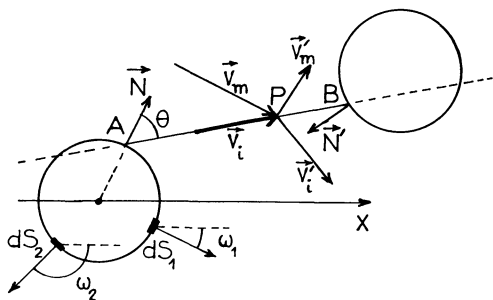


FIG. 1. — Description locale d'un empilement de sphères.

λ et θ est très faible et que la fonction $p(\lambda, \theta)$ dégénère en produit à la limite :

$$p(\lambda, \theta) = p_c(\lambda) p_1(\theta). \quad (2)$$

On a

$$dp_1 = \frac{dS \cos \theta}{\int dS \cos \theta} = \frac{\cos \theta \sin \theta}{\pi} d\theta d\varphi,$$

donc

$$p_1(\theta) d\theta = \frac{\cos \theta \sin \theta}{\pi} d\theta \int d\varphi = 2 \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

quel que soit le milieu poreux considéré ici.

La structure du milieu poreux est donc dans ce cas complètement déterminée par la fonction à une variable $p_c(\lambda)$ et l'on a :

$$\lambda_c = \int_0^\infty p_c(\lambda) \lambda d\lambda. \quad (4)$$

b) Dans le cas d'un milieu de porosité quelconque on peut encore introduire une fonction à une variable, alors définie par

$$p_c(\lambda) d\lambda = d\lambda \int p(\lambda, \theta) d\theta, \quad (5)$$

qui donne la probabilité que le segment AB ait la longueur $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ quel que soit l'angle θ .

Cependant, on a besoin dans les calculs de la fonction à deux variables $p(\lambda, \theta)$, ce qui les rend pratiquement impossibles dans ce cas.

2. Nous supposons que les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits

$$p = nkT \quad (6)$$

(notations habituelles).

Afin que certaines intégrales qui apparaissent dans les calculs ne divergent pas, il est nécessaire que le potentiel d'interaction moléculaire soit nul au-delà, d'une certaine distance. Cela nous a conduit à choisir pour des raisons de simplicité, le modèle des sphères rigides (diamètres : σ_i ; $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$). Notons que ce modèle simple est correct quand la température est uniforme : c'est la loi de variation des coefficients du transport avec la température prévue avec ce modèle qui s'écarte de l'expérience [27].

3. Nous supposons enfin que les molécules subissent la réflexion diffuse (réémission maxwellienne) lors des chocs avec la paroi, ce que montre l'expérience (voir Hurlbut [28] : pour les métaux la proportion de molécules subissant la réflexion diffuse est comprise entre 0,98 et 1).

II. — Equations du transport dans un milieu de porosité voisine de l'unité. — Dans ce cas, à cause de la relation (2), nous pouvons effectivement mener les calculs à terme. Nous utilisons la seule méthode qui conduise à des résultats rigoureux et sûrs : la résolution de l'équation de Boltzmann avec introduction de conditions aux limites dans la solution.

1. CLASSIFICATION DES RÉGIMES D'ÉCOULEMENT. — Dans un milieu de porosité voisine de l'unité, la longueur λ_c est beaucoup plus grande que le rayon r des sphères. Soit λ_g le libre parcours moyen (en abrégé : l. p. m.) d'un gaz simple qui diffuse à travers ce milieu. On peut alors définir quatre régimes caractéristiques d'écoulement (Fig. 2).

- (a) $\lambda_c \ll \lambda_g$, (b) $r \ll \lambda_g \sim \lambda_c$ ou $\ll \lambda_c$,
- (c) $\lambda_g \sim r \ll \lambda_c$, (d) $\lambda_g \ll r$.

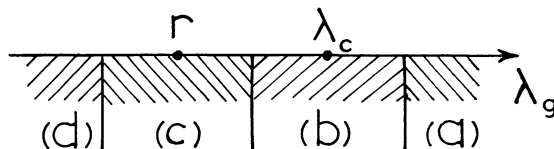


FIG. 2. — Régimes d'écoulement.

2. CAS (a). — Il correspond au régime moléculaire pur. Le nombre des chocs intermoléculaires est beaucoup plus petit que le nombre des chocs avec la paroi, et on peut utiliser une méthode due à Clausing [30], qui consiste à résoudre l'équation intégrale à laquelle obéit la fréquence de collision ψ des molécules sur la paroi.

Nous pouvons nous limiter ici au cas d'un seul gaz, puisque pour un mélange les deux constituants sont indépendants l'un de l'autre.

Soit $K(x', x)$ la probabilité qu'une molécule émise en un point d'abscisse x' fasse sa prochaine collision en un point d'abscisse x , et $\psi_1(x)$ la fréquence de collision des molécules qui heurtent pour la première fois la paroi. La fonction $\psi(x)$ obéit à l'équation :

$$\psi(x) = \int_0^L K(x', x) \psi(x') dx' + \psi_1(x) \quad (7)$$

Dans notre cas nous supposons l'épaisseur L du milieu poreux très grande : par suite, suffisamment loin des bords, on a $\psi_1(x) \rightarrow 0$, donc :

$$\psi(x) = \int_0^L K(x', x) \psi(x') dx'. \quad (8)$$

Clausing a utilisé cette méthode pour un milieu formé de capillaires.

Eberhardt et Bernstein [8] d'une part, de Marcus [31] d'autre part, l'ont également utilisée pour des empilements de sphères, mais leur adaptation à ce nouveau modèle de la méthode de Clausing n'est pas correcte, car la fréquence de collision sur un élément de surface dépend aussi de l'orientation de la normale à cet élément (plus précisément de l'angle ω entre cette normale et la direction d'écoulement Ox).

En effet, supposons le flux Γ de même sens que Ox (Fig. 1). Il est évident que l'élément de surface dS_2 dont la normale pointe vers les x négatifs, recevra plus de molécules que l'élément dS_1 , dont la normale pointe vers les x positifs. On est donc obligé d'admettre que, pour un empilement de sphères :

$$\psi = \psi(x, \omega). \quad (9)$$

On établit facilement que $\psi(x, \omega)$ vérifie l'équation :

$$p_2(\omega) \psi(x, \omega) = \int_0^L dx' \int_0^\pi d\omega' K(\omega', x', x, \omega) \psi(x', \omega') p_2(\omega'), \quad (10)$$

où $K(\omega', x', x, \omega)$ est la probabilité qu'une molécule émise d'un élément de surface d'abscisse x' et dont la normale fait l'angle ω' avec Ox , fasse sa prochaine collision sur un élément de surface d'abscisse x et dont la normale fait l'angle ω avec Ox . La fonction $p_2(\omega)$ est la probabilité que la normale de l'élément de surface fasse l'angle ω avec Ox .

Grâce à l'hypothèse $L \gg \lambda_c$, on peut résoudre [29] l'équation (10) sans avoir à expliciter le noyau K . On trouve

$$\psi(x, \omega) = C_1 \left(1 - C_2 \frac{x}{L} - \frac{6}{13} C_2 \lambda_c \cos \omega \right), \quad (11)$$

où les deux constantes arbitraires C_1 et C_2 se déterminent à partir des pressions d'entrée p_e et de sortie p_s du gaz. Le calcul du flux Γ donne alors

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= -\frac{D_K \Delta n}{L}, \quad \Delta n = n_e - n_s, \quad D_K = \frac{\beta_K \bar{V} \lambda_c}{3}, \\ \beta_K &= \frac{1}{2} \frac{\bar{\lambda}^2}{\lambda_c^2} - \frac{4}{13}, \quad \bar{\lambda}^m = \int_0^\infty p_c(\lambda) \lambda^m d\lambda, \\ \bar{V} &= \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

3. CAS (b). — Il semble a priori correspondre à un écoulement de nature très différente du cas (a), puisque l'on peut avoir $\lambda_g \ll \lambda_c$. En fait il offre une grande similitude avec le cas précédent, en ce sens que la fonction de distribution des vitesses des molécules qui vont heurter l'une des sphères n'est pas influencée par la présence de cette sphère, parce que le l. p. m. est beaucoup plus grand que le rayon des sphères. Dans ce cas la vitesse locale moyenne est uniforme dans les pores d'une section. Nous dirons que nous sommes en régime pseudo-moléculaire.

Dans ce cas nous utilisons une méthode beaucoup plus générale que la précédente et retrouvons le résultat (12) comme cas particulier (quand la pression tend vers zéro). Nous résolvons le système d'équations de Boltzmann pour un mélange binaire, suivant un procédé assez particulier, qui ne ressemble à aucun de ceux suggérés jusqu'à maintenant et que nous explicitons ci-dessous.

Soient $f_i(\mathbf{V}_i, \mathbf{X})$ les fonctions de distribution des vitesses de chacun des deux gaz. Plaçons-nous au point p et soient A et B les points où le support de la vitesse \mathbf{V}_i rencontre pour la première fois une sphère (Fig. 1), \mathbf{V}_i étant dirigé de A vers B, les normales en A et B aux sphères étant \mathbf{N} et \mathbf{N}' . Considérons le produit

$$f_i(\mathbf{V}_i, P) \Delta \mathbf{V}_i \quad (13)$$

$\Delta \mathbf{V}_i$ étant un infiniment petit dans l'espace des vitesses défini par

$$\Delta \mathbf{V}_i = V_i^2 \Delta V_i \sin \theta_i \Delta \theta_i \Delta \Phi_i = V_i^2 \Delta V_i \Delta \Omega_i \quad (14)$$

où $\Delta \Omega_i$ est l'angle solide balayé par le support de \mathbf{V}_i . La longueur AP étant en moyenne de l'ordre de λ_c , l'angle solide sous lequel on voit une sphère du point P est en moyenne (avec la condition $r/\lambda_c \ll 1$) de l'ordre de $\Delta \omega_s = \pi r^2/\lambda_c^2$. Lorsque le vecteur \mathbf{V}_i en P balaie l'élément $\Delta \mathbf{V}_i$, son support PA rencontre approximativement un nombre de sphères

$$\frac{\Delta \Omega_i}{\Delta \omega_s} = \frac{\lambda_c^2}{r^2} \frac{\sin \theta_i}{\pi} \Delta \theta_i \Delta \Phi_i.$$

D'où, en utilisant (1) avec $\delta \simeq 1$ ($1 - \delta \ll 1$),

$$\frac{\Delta \Omega_i}{\Delta \omega_s} \simeq \frac{16}{9\pi} \sin \theta_i \frac{\Delta \theta_i \Delta \Phi_i}{(1 - \delta)^2}. \quad (15)$$

Nous définissons donc $\Delta \mathbf{V}_i$ en posant dans (14)

$$\Delta \theta_i \Delta \Phi_i \simeq 1 - \delta, \quad (16)$$

et il y a environ $1/1 - \delta$ sphères rencontrées dans $\Delta \Omega_i$.

Ainsi le nombre de sphères interceptées est très élevé, il s'ensuit que le produit (13) représente en fait une distribution moyenne \bar{f}_i prise au point P. Nous désignerons donc le produit (13) par

$$\bar{f}_i(\mathbf{V}_i, P) \Delta \mathbf{V}_i. \quad (17)$$

Dans la suite nous aurons des intégrations à réaliser sur \mathbf{V}_i . Nous pourrions alors remplacer l'infiniment petit $\Delta \mathbf{V}_i$ par l'infiniment petit $d\mathbf{V}_i$ à la limite $1 - \delta \rightarrow 0$ (dans ce chapitre B.II nous nous plaçons uniquement dans ce cas limite).

Les flux étant proportionnels aux gradients posons a priori

$$\bar{f}_i(\mathbf{V}_i, P) = f_i^{(0)} \left[1 + \mathbf{V}_i \cdot \left(a_{ii} \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + a_{ij} \frac{\text{grad } n}{n} \right) \right], \quad (18)$$

avec

$$x_i = n_i/n, \quad n = n_1 + n_2,$$

$$f_i^{(0)} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{-m_i V_i^2}{2kT} \right],$$

$$i, j = 1, 2, j \neq i,$$

et où les a_{ik} sont quatre inconnues (fonction de V_i, n_i, n_j) à déterminer.

En A la réflexion des molécules étant supposée diffuse, la fonction de distribution des vitesses des molécules réémises est maxwellienne :

$$f_i(\mathbf{V}_i, A) = \frac{\psi_i(A)}{2\pi} \left(\frac{m_i}{kT} \right)^2 \exp \left[\frac{-m_i V_i^2}{2kT} \right], \quad (19)$$

où $\psi_i(A)$ est la fréquence de collision des molécules d'espèce i sur la paroi en A.

On sait que pour un gaz en équilibre $\psi_i = n_i \bar{V}_i / 4$ où $\bar{V}_i = (8kT/\pi m_i)^{1/2}$, et nous avons vu au § B.II.2 que ψ_i dépend de l'orientation de la normale \mathbf{N} en A. Ecrivons donc

$$\psi_i(A) = \frac{n_i \bar{V}_i}{4} \left[1 + \mathbf{N} \cdot \left(\lambda_{sii} \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + \lambda_{sij} \frac{\text{grad } n}{n} \right) \right], \quad (20)$$

où les quantités λ_{sik} sont quatre nouvelles fonctions inconnues (de n_i et n_j). Alors de (19) et (20) on déduit

$$f_i(\mathbf{V}_i, A) = f_i^{(0)} \left[1 + \mathbf{N} \cdot \left(\lambda_{sii} \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + \lambda_{sij} \frac{\text{grad } n}{n} \right) \right] \quad (21)$$

(qu'il ne faut pas confondre avec la fonction exprimée par (18) : le point A est sur la paroi et (21) ne s'applique qu'aux molécules réémises).

Chaque gaz vérifie l'équation de Boltzmann. En utilisant les notations habituelles :

$$\mathbf{V}_i \cdot \text{grad } f_i =$$

$$= \sum_{m=1}^2 \iiint (f'_m f'_i - f_m f_i) g_{im} b db d\epsilon dV_m. \quad (22)$$

Mais lorsque l'on intègre sur \mathbf{V}_m , les supports des vitesses $\mathbf{V}'_i, \mathbf{V}_m$ et \mathbf{V}'_m en P balaient tout l'espace. D'après la discussion ci-dessus on peut donc remplacer les fonctions f'_i, f_m et f'_m par les fonctions moyennes \bar{f}'_i, \bar{f}_m et \bar{f}'_m . Posant

$$f_i(\mathbf{V}_i, P) = f_i^{(0)}(1 + \Phi_i), \quad (23)$$

et négligeant les carrés des petits termes, (22) devient

$$\mathbf{V}_i \cdot \text{grad } f_i =$$

$$= f_i^{(0)} \mathbf{V}_i \cdot \left[d_{ii} \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + d_{ij} \frac{\text{grad } n}{n} \right] - h_i \Phi_i f_i^{(0)}, \quad (24)$$

avec, en utilisant les intégrales I_i et I_{ij} de Chapman et Cowling ([27], p. 85),

$$\left. \begin{aligned} & f_i^{(0)} d_{ik} \mathbf{V}_i = -n_i^2 I_i(a_{ik} \mathbf{V}_i) - n_i n_j \times \\ & \times I_{ij} \left[a_{ik} \mathbf{V}_i - (-1)^{i-k} \frac{n_k}{n_j} a_{jl} \mathbf{V}_j \right] + f_i^{(0)} h_i a_{ik} \mathbf{V}_i, \\ & h_i = \sum_{m=1}^2 \iiint f_m^{(0)} g_{im} b db d\epsilon dV_m, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

(avec $l \neq k$).

Or $(\mathbf{V}_i/V_i) \cdot \text{grad } f_i$ est la dérivée de f_i prise le long du support de \mathbf{V}_i . Appelons λ' la longueur de AP, on a donc

$$\mathbf{V}_i \cdot \text{grad } f_i = V_i \partial f_i / \partial \lambda'. \quad (26)$$

Comme $\text{grad } f_i^{(0)} = f_i^{(0)} \text{grad } n_i/n_i$, l'équation (24) devient

$$V_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial \lambda'} =$$

$$= \mathbf{V}_i \cdot \left[(d_{ii} - 1) \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + (d_{ij} - 1) \frac{\text{grad } n}{n} \right] - h_i \Phi_i. \quad (27)$$

C'est une équation différentielle linéaire. La solution dépend d'une constante arbitraire fixée par les conditions aux limites : en A le produit $f_i^{(0)}(1 + \Phi_i)$ doit redonner (21). On trouve

$$f_i(\mathbf{V}_i, P) =$$

$$= f_i^{(0)} \left\{ 1 + \mathbf{N} \cdot \left(\lambda_{sii} \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + \lambda_{sij} \frac{\text{grad } n}{n} \right) e^{-\lambda' h_i / V_i} \right.$$

$$+ \frac{\mathbf{V}_i \cdot \left[(d_{ii} - 1) \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + (d_{ij} - 1) \frac{\text{grad } n}{n} \right]}{h_i} \times$$

$$\left. \times (1 - e^{-\lambda' h_i / V_i}) \right\}. \quad (28)$$

Ayant déterminé la fonction de distribution f_i (28), nous pouvons maintenant calculer la fonction moyenne \bar{f}_i (17), pour toutes les distances AP possibles et toutes les orientations de \mathbf{N} possibles. La probabilité pour que la normale \mathbf{N} ait les coordonnées angulaires $(\theta, \theta + d\theta)$ et $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ autour du vecteur \mathbf{V}_i est proportionnelle à $\cos \theta d\omega$, c'est donc $\cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi / \pi$. Quant au segment AP, il faut faire très attention : la probabilité que sa longueur soit λ' n'est pas $p_c(\lambda')$. Le segment AP, où P est pris au hasard sur AB, est en effet ce que nous appellerons *un segment de Tait* ; sa densité de distribution $t_c(\lambda')$ se déduit de celle du segment AB : sur le segment AB, de longueur λ , toutes les positions de P étant également probables, la densité de distribution des longueurs λ' de AP est $H(\lambda - \lambda')/\lambda$, H étant la fonction d'Heaviside ; or la probabilité que le point P se trouve sur un segment AB de longueur λ est proportionnelle à $\lambda p_c(\lambda)$, donc

$$t_c(\lambda') = \frac{\int_0^\infty H(\lambda - \lambda') p_c(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \lambda p_c(\lambda) d\lambda},$$

$$t_c(\lambda') = \frac{1}{\lambda_c} \int_{\lambda'}^\infty p_c(\lambda) d\lambda \quad (29)$$

(la relation entre le segment de Tait introduit ici et le segment AB est analogue à la relation entre le libre parcours de Tait d'une molécule dans un gaz et son libre parcours entre deux collisions. Voir [27], p. 91).

D'où

$$\begin{aligned} \bar{f}_i(\mathbf{V}_i, P) &= \\ &= \int_0^\infty d\lambda' \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi t_c(\lambda') f_i^{(0)} \times \\ &\quad \times \left\{ \text{voir (28)} \right\} \frac{\cos \theta \sin \theta}{\pi} \\ &= f_i^{(0)} \left[1 + \mathbf{V}_i \cdot \left\{ \left[\frac{2}{3} \lambda_{sii} \frac{1 - G_i}{h_i \lambda_c} + \frac{d_{ii} - 1}{h_i} \times \right. \right. \right. \\ &\quad \times \left(1 - V_i \frac{1 - G_i}{h_i \lambda_c} \right) \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + \\ &\quad + \left[\frac{2}{3} \lambda_{sij} \frac{1 - G_i}{h_i \lambda_c} + \frac{d_{ij} - 1}{h_i} \times \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \times \left(1 - V_i \frac{1 - G_i}{h_i \lambda_c} \right) \frac{\text{grad } n}{n} \right] \right\} \right], \quad (30) \end{aligned}$$

avec

$$G_i(V_i, n_i, n_j) = \int_0^\infty e^{-\lambda h_i/V_i} p_c(\lambda) d\lambda. \quad (31)$$

Comparant à (18) on en déduit que les a_{ik} sont solution du système

$$a_{ik} = \frac{2}{3} \lambda_{sik} \frac{1 - G_i}{h_i \lambda_c} + \frac{d_{ik} - 1}{h_i} \left(1 - V_i \frac{1 - G_i}{h_i \lambda_c} \right), \quad (32)$$

avec les d_{ik} et h_i donnés par (25).

Nous devons maintenant déterminer les λ_{sik} . Pour cela nous calculons d'abord la valeur moyenne \bar{f}_{is} de la fonction f_i à la surface des sphères (point P en B, $\lambda' \rightarrow \lambda$). C'est

$$\begin{aligned} \bar{f}_{is} &= \int_0^\infty d\lambda \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi p_c(\lambda) f_i^{(0)} \left\{ \text{voir (28)} \right\} \times \\ &\quad \times \frac{\cos \theta \sin \theta}{\pi} \\ &= f_i^{(0)} \left[1 + \mathbf{V}_i \cdot \left\{ \left[\frac{2}{3} \lambda_{sii} \frac{G_i}{V_i} + (d_{ii} - 1) \frac{1 - G_i}{h_i} \right] \times \right. \right. \\ &\quad \times \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + \\ &\quad \left. \left. + \left[\frac{2}{3} \lambda_{sij} \frac{G_i}{V_i} + (d_{ij} - 1) \frac{1 - G_i}{h_i} \right] \frac{\text{grad } n}{n} \right\} \right]. \quad (33) \end{aligned}$$

L'angle de \mathbf{V}_i avec la normale \mathbf{N}' en B à la sphère étant $\pi - \theta'$, la fréquence de collision des molécules en B est

$$\begin{aligned} \psi_i(B) &= \int \bar{f}_{is} V_i \cos \theta' dV_i = \\ &= \frac{n_i \bar{V}_i}{4} \left\{ 1 + \mathbf{N}' \cdot \left[\left(-\frac{2}{3} \lambda_{sii} L_i + M_{ii} \right) \frac{\text{grad } x_i}{x_i} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(-\frac{2}{3} \lambda_{sij} L_i + M_{ij} \right) \frac{\text{grad } n}{n} \right] \right\}, \quad (34) \end{aligned}$$

avec

$$\left. \begin{aligned} L_i &= \int_0^\infty V_i^3 G_i F_i dV_i, \\ M_{ik} &= \int_0^\infty V_i^4 \frac{1 - G_i}{h_i} (1 - d_{ik}) F_i dV_i, \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

où

$$F_i(V_i) = \frac{1}{3} \left[\frac{m_i}{kT} \right]^2 \exp \left[-\frac{m_i V_i^2}{2 kT} \right]. \quad (36)$$

Comparant (20) et (34) on déduit

$$\lambda_{sik} = \frac{M_{ik}}{(1 + \frac{2}{3} L_i)} \quad (37)$$

Nous venons de transformer le système d'équations intégrodifférentielles de Boltzmann en un système d'équations intégrales (32), (37), (35), (25) dans lequel la condition aux limites du problème (réémission maxwellienne sur la paroi (19)) est incorporée. Pour que ce système admette une solution, il faut que les fonctions d_{ik} et h_i aient un sens. Or la fonction h_i diverge si le potentiel d'interaction moléculaire a une portée infinie, à cause de l'intégration sur b . On est donc conduit à choisir des potentiels qui s'annulent à partir d'une certaine distance des molécules. Le plus simple est celui des sphères rigides et c'est celui que nous choisirons, pour les raisons énoncées au § B.I.2. La fonction h_i représente alors la fréquence totale de collision molécule-molécule pour le gaz i . Elle est reliée au l. p. m. A_i des molécules de vitesses V_i par

$$A_i(V_i) = V_i/h_i(V_i), \quad (38)$$

(voir dans [27], p. 95 l'expression de h_i).

Alors

$$G_i = \int_0^\infty e^{-\lambda/A_i} p_c(\lambda) d\lambda. \quad (39)$$

La résolution en régime moléculaire ($n_i \rightarrow 0$) du système (32), (37), (35), (25) est immédiate. En effet, d'après (25), $d_{ik} \rightarrow 0$ et $A_i \rightarrow \infty$, d'où

$$\begin{aligned} G_i &\rightarrow 1 - \lambda_c/A_i + \bar{\lambda}^2/2 A_i^2 \dots, \\ L_i &\rightarrow 2/3, \quad M_{ik} \rightarrow 2 \lambda_c/3, \end{aligned}$$

et d'après (32)

$$a_{ik} \rightarrow \left(\frac{4}{13} \lambda_c - \frac{1}{2} \frac{\bar{\lambda}^2}{\lambda_c} \right) / V_i. \quad (40)$$

Donc, dans ce cas

$$\bar{f}_i = f_i^{(0)} \left[1 + \left(\frac{4}{13} \lambda_c - \frac{1}{2} \frac{\bar{\lambda}^2}{\lambda_c} \right) \frac{V_i}{V_i} \cdot \frac{\text{grad } n_i}{n_i} \right],$$

et le flux Γ_i est donné par

$$\begin{aligned} \Gamma_i &= \int \bar{f}_i V_i \cos(\mathbf{V}_i, \mathbf{Ox}) d\mathbf{V}_i \\ &= -\frac{1}{3} \beta_K \bar{V}_i \lambda_c \text{grad } n_i, \end{aligned} \quad (41)$$

qui est bien identique au résultat (12).

Pour résoudre les équations dans le cas des pressions non négligeables, on est conduit à développer les a_{ik} selon des polynômes orthogonaux. Il faut alors transformer l'équation (32) pour que la quantité d_{ik} n'y apparaisse plus sous un signe somme (voir M_{ik} (35)). Or la solution de l'équation de Fredholm de seconde espèce à noyau dégénéré

$$\varphi(s) = F(s) + K_1(s) \int K_2(t) \varphi(t) dt$$

est

$$\varphi(s) = F(s) + \frac{K_1(s) \int K_2(t) F(t) dt}{1 - \int K_1(t) K_2(t) dt}.$$

Identifiant φ à $(d_{ik} - 1)/h_i$ et posant

$$d_{ik} - a_{ik} h_i = D_{ik},$$

on aboutit au système

$$f_i^{(0)} D_{iK} V_i = -n_i^2 I_i(a_{ik} \mathbf{V}_i) - n_i n_j \times I_{ij} \left[a_{ik} \mathbf{V}_i - (-1)^{i-k} \frac{n_k}{n_j} a_{jl} \mathbf{V}_j \right], \quad (42)$$

$$D_{iK} = 1 + a_{ik} X_i V_i + \frac{\lambda_c X_i \int_0^\infty a_{ik} Y_i V_i dV_i}{1 - \int_0^\infty (1 - G_i) A_i Y_i dV_i}, \quad (43)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} j \neq i, l \neq k, \\ X_i = \frac{1 - G_i}{\lambda_c - A_i(1 - G_i)}, \\ Y_i = \frac{2}{3 + 2L_i} V_i^3 X_i F_i. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Dans le cas des pressions élevées (vérifiant toutefois $A_i \gg r$ pour que l'on reste en régime pseudo-

moléculaire), A_i/λ_c et G_i tendent vers zéro, et l'équation (43) devient

$$D_{iK} = 1 + \frac{a_{ik} V_i}{\lambda_c} + \frac{2}{3 \lambda_c} \int_0^\infty a_{ik} V_i^4 F_i dV_i. \quad (45)$$

Suivant une méthode classique on cherche alors des solutions sous forme de polynômes orthogonaux. Dans la méthode de Chapman-Enskog on utilise des polynômes de Sonine ([27], p. 123), commodes à cause des relations d'orthogonalité qu'ils satisfont ; on s'aperçoit alors que l'approximation d'ordre un fournit un bon résultat. Nous nous limiterons donc directement à cette approximation, ce qui revient à poser $a_{ik} = \text{constante}$. On multiplie alors les deux membres de (42) par \mathbf{V}_i et on intègre sur \mathbf{V}_i , ce qui fournit un système de deux équations à deux inconnues a_{1k} et a_{2k} . On obtient

$$a_{ik} = -3 \frac{\frac{m_i \sqrt{m_j}}{2 a_{00}} + \frac{\lambda_c m_i}{16} \sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \frac{n_i - (-1)^{i-k} n_k}{1 + (\pi/8)}}{n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}}, \quad (46)$$

où la quantité a_{00} , définie dans [27], p. 164, est directement reliée à la première approximation du coefficient de diffusion mutuelle par $[D_{12}]_1 = 3 kT/2 n a_{00}$ ([27], p. 165). Si $k = i$, le second terme du numérateur est nul ; par contre si $k \neq i$, ce second terme est proportionnel à n , donc beaucoup plus grand que le premier, qui est alors négligeable. Le calcul du flux (voir (41)) donne donc finalement (en confondant D_{12} avec $[D_{12}]_1$).

$$\Gamma_i = - \frac{n^2 D_{12} \sqrt{m_j} \text{grad } x_i + \frac{3}{16} \frac{n_i \lambda_c \sqrt{2\pi kT}}{1 + (\pi/8)} \text{grad } n}{n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}}. \quad (47)$$

Remarque : le coefficient a_{ii} étant de l'ordre de $1/n$ est négligeable dans l'équation (45), qui se réduit donc, pour $k = i$, à $D_{ii} = 1$. L'équation (42) est alors identique à celle obtenue par Chapman ([27], p. 141, éq. 5). Ainsi retrouvons-nous les résultats habituels comme cas limite (caractère « fluide » du gaz, c'est-à-dire l. p. m. \ll longueur caractéristique λ_c). Le système (42), (43) renferme donc les équations de Chapman-Enskog comme cas particulier, et il est très général puisque sa limite de validité s'étend jusqu'au régime moléculaire pur (caractère « discontinu » du gaz, c'est-à-dire l. p. m. $\gg \lambda_c$). En outre, lorsque la pression n'est pas uniforme, il permet de calculer aussi le coefficient a_{ij} , ce qui n'est pas possible avec la méthode de Chapman-Enskog.

Passons maintenant au cas général, où le l. p. m. est de l'ordre de λ_c . Le système (42), (43) est alors trop complexe pour être résolu, et nous sommes obligés de le simplifier. Pour cela nous supposons, suivant une pratique courante en théorie élémentaire des gaz, que les l. p. m. $A_i(V_i)$ sont indépendants de

la vitesse et peuvent être remplacés par une constante λ_{g12} . Le système simplifié sera exact dans les deux cas extrêmes $p \rightarrow 0$ et $p \rightarrow \infty$, parce que les fonctions A_i s'éliminent dans ces cas, étudiés ci-dessus ; dans le cas intermédiaire cette approximation sera correcte.

Les fonctions G_i (39) sont remplacées par

$$g = \int_0^\infty e^{-\lambda/\lambda_{g12}} p_c(\lambda) d\lambda, \quad (48)$$

et $L_i = 2g/3$. L'équation (43) devient

$$D_{iK} = 1 + a_{iK} X V_i + Z \int_0^\infty a_{iK} V_i^4 F_i dV_i, \quad (49)$$

avec

$$X = \frac{1-g}{\lambda_c - \lambda_{g12}(1-g)},$$

$$Z = \frac{6X(1-g)\lambda_c}{\lambda_c(9+4g) - 13\lambda_{g12}(1-g)}. \quad (50)$$

Procédant comme dans le cas des pressions élevées, on aboutit finalement à :

$$\Gamma_i = -\frac{\mathcal{A}_m}{\sqrt{m_i}} \text{grad } n_i - \mathcal{B}_m n_i \text{grad } n, \quad (51)$$

$$\frac{1}{\mathcal{A}_m} = \frac{1}{D_{12}} \left(\frac{x_i}{\sqrt{m_j}} + \frac{x_j}{\sqrt{m_i}} \right) + \frac{\beta_K a'}{\beta D_{ki} \sqrt{m_i}},$$

$$\mathcal{B}_m = \frac{\mathcal{A} m \beta D_{Kj}}{\beta_K a' n D_{12} \sqrt{m_i}}, \quad D_{Ki} = \frac{\beta_K \bar{V}_i \lambda_c}{3}, \quad (52)$$

$$\beta = \frac{\frac{9}{13} - \frac{1}{\alpha_{12}} + \frac{g}{1-g}}{1 + \left(\frac{32}{9\pi} - 1 \right) \frac{9}{13} \frac{\alpha_{12}}{1+\alpha_{12}}}, \quad \alpha_{12} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{g12}},$$

$$a' = \frac{1 + \left(\frac{32}{9\pi} - 1 \right) \left(1 - \frac{4}{13} \frac{\alpha_{12}(1-g)}{\alpha_{12}-1+g} \right)}{1 + \left(\frac{32}{9\pi} - 1 \right) \frac{9}{13} \frac{\alpha_{12}}{1+\alpha_{12}}}.$$

Aux pressions élevées, $\alpha_{12} \gg 1$, $a' \rightarrow 1$, on retrouve bien le résultat (47). Par contre, en régime moléculaire, $\alpha_{12} \ll 1$, $\beta \rightarrow \beta_K$, mais

$$a' \rightarrow 1 + \left(\frac{32}{9\pi} - 1 \right) \left(1 - \frac{8}{13} \frac{\lambda_c^2}{\lambda^2} \right) \neq 1.$$

Ainsi, à cause de la singularité bien connue en régime moléculaire (a_{iK} en $1/V_i$, voir (40)), on commet dans ce cas une petite erreur, qui varie de 5 % ($\lambda^2 = \lambda_c^2$) à 12 % ($\lambda^2 \gg \lambda_c^2$). On pourrait utiliser des approximations d'ordre supérieur au premier, mais les calculs deviendraient vite fastidieux, sans fournir une interprétation physique plus approfondie du problème. Aussi le plus simple, comme $a' \simeq 1$, est de remplacer a' par l'unité.

Pour λ_{g12} , nous prendrons la moyenne de tous les libres parcours décrits par unité de temps. Appelons λ_i le l. p. m. des molécules de chaque gaz (λ_i , donné dans [27], p. 91, est la moyenne de λ_i pour toutes les vitesses V_i possibles), alors

$$\lambda_{g12} = \frac{a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2}{a_1 + a_2}, \quad a_i = \frac{n_i V_i}{\lambda_i},$$

$$\lambda_{g12} = \frac{(x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2}) / n\pi \sqrt{2}}{x_1^2 \sigma_1^2 \sqrt{m_2} + x_2^2 \sigma_2^2 \sqrt{m_1} + x_1 x_2 \sqrt{2(m_1 + m_2)}}. \quad (53)$$

On constate que

— le flux Γ_i est la somme de deux termes : l'un, proportionnel à $\text{grad } n_i$, est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse m_i : il est séparatif ; l'autre, proportionnel à $\text{grad } n$, est non séparatif (sa contribution aux vitesses d'écoulement $u_i = \Gamma_i/n_i$ est la même pour les deux gaz).

— A pression uniforme le rapport des flux est

$$\Gamma_i/\Gamma_j = -R_{mij} = -\sqrt{m_j/m_i}. \quad (54)$$

— Le flux Γ_i est fonction de la quantité β , qui dépend elle-même de la distribution $p_c(\lambda)$: ainsi la relation (51) tient-elle compte de la structure du milieu poreux.

4. CAS (d). — On est en régime visqueux. Ici la fonction de distribution des vitesses des molécules qui vont heurter l'une des sphères est fortement influencée par la présence de cette sphère. En particulier la vitesse locale moyenne en un point P n'est pas uniforme dans les pores d'une section, elle dépend des trois coordonnées de la position de P par rapport aux sphères.

La méthode du paragraphe précédent est inapplicable ici. Nous utilisons alors la méthode des moments de Grad [32], en effectuant un développement particulier selon la méthode d'Yvon [33] : près de la paroi, la fonction de distribution des vitesses des molécules qui se dirigent vers cette paroi étant très différente de la fonction de distribution des vitesses de molécules qui s'en éloignent, on emploie deux développements suivant le signe de la composante normale à la paroi de la vitesse. Il est commode de ne pas résoudre le problème directement pour un lit de sphère : nous traitons d'abord le problème plus simple du mouvement d'un mélange gazeux entre deux plateaux parallèles [34] ; nous trouvons que chaque flux Γ_i est la somme d'un terme séparatif proportionnel à $\text{grad } n_i$, solution du système formé par l'équation de la diffusion

$$\frac{\Gamma_i}{n_i} - \frac{\Gamma_j}{n_j} = -\frac{n D_{12}}{n_1 n_2} \text{grad } n_i, \quad (55)$$

et l'équation

$$\Gamma_i/\Gamma_j = -R_{vij}, \quad (56)$$

et d'un terme non séparatif proportionnel à $\text{grad } n$, solution des équations de Navier-Stokes relatives au

mélange. Cette conclusion étant générale, nous en déduisons l'écoulement à travers un lit de sphères :

$$\Gamma_i = - \mathcal{A}_{vi} \text{grad } n_i - \mathcal{B}_v n_i \text{grad } n, \quad (57)$$

$$\mathcal{A}_{vi} = \frac{D_{12}}{x_i R_{vji} + x_j},$$

$$\mathcal{B}_v = \frac{kT}{8\eta} \lambda_c^2 (1 - \delta) \left(1 + \frac{5\pi}{16} \frac{\lambda_{g12}}{r} \right), \quad (58)$$

où η est le coefficient de viscosité du mélange, et où $-R_{vij}$, le rapport des flux à pression uniforme en régime visqueux, est une fonction extrêmement compliquée de m_i , σ_i et x_i , mais très voisine de [34]

$$R_{vij} \simeq \sqrt{m_j \sigma_i / m_i \sigma_j}. \quad (59)$$

Il faut remarquer que $R_{vij} \neq R_{mij}$ puisque les σ_i interviennent dans R_{vij} . Le coefficient \mathcal{B}_v (58) a été calculé en égalant la perte de charge $-\text{grad } p$ subie par le gaz à la force exercée sur les sphères, égale au nombre de sphères par unité de volume multiplié par la force \mathcal{F} sur une sphère [on a utilisé la relation (1)]; ici les sphères sont éloignées les unes des autres, \mathcal{F} est donc donnée par la formule de Stokes [35]

$$\mathcal{F} = 6\pi\eta ru [1 + (5\pi\lambda_{g12}/16r)], \quad (60)$$

où u est la vitesse du courant gazeux.

5. CAS (c). — On est en régime intermédiaire. Des calculs rigoureux étant ici pratiquement impossibles, nous avons interpolé les résultats des cas (b) et (d), en admettant que la propriété démontrée dans ces cas de l'additivité d'un terme séparatif et d'un terme non séparatif est encore valable ici. Le rapport des flux à pression uniforme doit également résulter d'une interpolation entre R_{mij} et R_{vij} .

III. Equations du transport dans un milieu poreux usuel. — Dans un milieu poreux usuel les sphères sont jointives et tout calcul rigoureux devient pratiquement impossible. Cependant les propriétés générales démontrées pour les porosités voisines de l'unité restent valables ici, car elles ne peuvent que découler de l'équation de Boltzmann elle-même et non d'une géométrie particulière du problème. Seuls certains coefficients ne pourront être déterminés numériquement qu'en ayant recours aux résultats expérimentaux sur l'écoulement des gaz simples (ou perméamétrie, voir ci-après § C. I.1).

Maintenant l'aire de passage du gaz dans une section est réduite d'un facteur δ , d'où la nouvelle expression du coefficient de diffusion en régime moléculaire :

$$D_{Ki} = \beta_K \bar{V}_i \lambda_c \delta / 3. \quad (61)$$

D'autre part les molécules, dans leur mouvement brownien de diffusion mutuelle, doivent maintenant

contourner les sphères voisines les unes des autres, d'où un coefficient de diffusion « effectif »

$$D_{12e} = \delta D_{12} / q \quad (62)$$

où q ($q \geq 1$, $q \rightarrow 1$ pour $\delta \rightarrow 1$) est appelé coefficient de tortuosité.

On aboutit donc à l'expression générale suivante

$$\Gamma_i = \frac{-\text{grad } n_i}{\left(\frac{1}{D_{12e}} + \frac{\beta_K/\beta}{x_i D_{Kj} + x_j D_{Ki}} \right) (x_i R_{ji} + x_j)} - \frac{n_i kT}{8\eta} \lambda_c^2 \delta F \text{grad } n, \quad (63)$$

où la fonction F est reliée à la force \mathcal{F} exercée sur une sphère par

$$F = 6\pi\eta ru (1 - \delta) / \delta^3 \mathcal{F}; \quad (64)$$

mais maintenant on ne peut plus déterminer \mathcal{F} car la solution de Stokes ne s'applique qu'à une sphère isolée. Le rapport R_{ij} des flux à pression uniforme variant de R_{mij} (54) à R_{vij} (59) quand on passe du régime moléculaire ($\alpha_{12} \ll 1$) au régime visqueux ($\alpha_{12} \gg 1$), nous pouvons admettre le raccordement (pour que $R_{ji} = 1/R_{ij}$)

$$R_{ij} = \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} \frac{\sqrt{\sigma_i} + (\sqrt{\sigma_{12}} - \sqrt{\sigma_i}) e^{-d\bar{\alpha}_{12}}}{\sqrt{\sigma_j} + (\sqrt{\sigma_{12}} - \sqrt{\sigma_j}) e^{d\bar{\alpha}_{12}}}, \quad (65)$$

$$\bar{\alpha}_{12} = (\alpha_{12e} + \alpha_{12s}) / 2; \quad (66)$$

le coefficient d doit être ajusté expérimentalement. On vérifie aisément que la relation (63) redonne bien (51) et (57) dans les cas limites étudiés ci-dessus, pour lesquels la fonction F a pu être calculée.

C. EFFET DE LA STRUCTURE DU MILIEU POREUX

I. Intégration des équations du transport. — 1. DIFFUSION D'UN GAZ SIMPLE SOUS GRADIENT DE PRESSION OU PERMÉAMÉTRIE. — Pour un gaz simple, dans (63) et (52) :

$$D_{K1} = D_{K2} = D_K, \quad D_{12e} \rightarrow D_{11e}, \\ \alpha_{12} \rightarrow \alpha = \lambda_c / \lambda_g = \pi \sqrt{2} \sigma^2 \lambda_c n.$$

Remarquons que dans ce cas, la pression réduite α est douée d'une propriété physique simple

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_g} = \frac{v_g}{v_c} = \frac{\text{nombre de chocs intermoléculaires}}{\text{nombre de chocs avec la paroi}}. \quad (67)$$

En utilisant pour D_{11} et η les expressions de Chapman et Cowling ([27], p. 249 éq. (1) et p. 218 éq. (1)), la relation (63) donne

$$\Gamma = - D_K J(\alpha) \text{grad } n, \quad (68)$$

$$J(\alpha) \equiv \frac{\Gamma(\alpha)}{\Gamma(\alpha=0)} = \frac{9 \pi \beta / \beta_K}{9 \pi + 16 q \beta \alpha} + \frac{3}{10 \beta_K} F \alpha. \quad (69)$$

L'intégration de (68) donne, si la différence $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_s$ est petite :

$$\Gamma = D_K \frac{\Delta n}{L} \frac{1}{\Delta\alpha} \int_{\alpha_s}^{\alpha_e} J(\alpha) d\alpha \simeq D_K \frac{\Delta n}{L} J(\bar{\alpha}), \quad (70)$$

$$\bar{\alpha} = (\alpha_e + \alpha_s)/2.$$

a) Le coefficient de diffusion en régime moléculaire dépend de la structure du milieu poreux par l'intermédiaire de β_K . Il est d'autant plus élevé que $\bar{\lambda}^2/\lambda_c^2$ est plus grand, donc que $p_c(\lambda)$ a un coefficient de dispersion élevé.

Deux distributions p_c sont intéressantes à considérer :

$$p'_c = \frac{1}{\lambda_c} e^{-\lambda/\lambda_c}, \quad p''_c = \frac{4 \lambda}{\lambda_c^2} e^{-2\lambda/\lambda_c}. \quad (71)$$

La première est très utilisée en théorie cinétique des gaz, et la seconde semble bien appropriée à la réalité (voir plus loin).

On obtient respectivement :

$$D'_K = \frac{1}{3} \frac{9}{13} \bar{V} \lambda_c \delta, \quad D''_K = \frac{1}{3} \frac{23}{52} \bar{V} \lambda_c \delta. \quad (72)$$

On voit ainsi que D_K est très influencé par $p_c(\lambda)$.

Quant à Eberhardt et Bernstein [8] ils ont abouti, pour $p_c = p''_c$, au résultat erroné

$$D''_K = (1/3) (7/8) \bar{V} \lambda_c \delta,$$

tandis que De Marcus [31] et Berman [36] ont abouti, pour un lit de sphères et $p_c = p'_c$, au résultat également erroné :

$$D'_K = (1/3) \bar{V} \lambda_c \delta.$$

Seul Deriaguine [3] avait trouvé, en utilisant une méthode simple basée sur les mouvements browniens, le résultat correct ; mais il avait inutilement restreint la portée de son travail en adoptant pour p_c la distribution particulière p'_c .

b) La fonction $J(\bar{\alpha})$ représente la courbe

$$\Gamma(\bar{\alpha})/\Gamma(\bar{\alpha}=0)$$

quand α varie et que $\Delta\alpha$ est maintenu constant. Nous avons pu prévoir par le calcul l'expression de $J(\bar{\alpha})$ seulement pour les porosités voisines de l'unité (voir (60) et (64)). Pour les milieux usuels on dispose de nombreux résultats expérimentaux ([1], chap. I, II, III) :

— pour $\alpha \rightarrow \infty$, la formule (69) donne

$$J(\alpha) \rightarrow 3 F \alpha / 10 \beta_K,$$

et l'expérience montre que

$$F \rightarrow \frac{1}{2 k_1} + \frac{10}{3} \frac{k_2}{\alpha}, \quad (73)$$

avec, pour les milieux consolidés,

$$k_1 \simeq 2,5 q^2, \quad k_2 \simeq 0,8/q^2, \quad (74)$$

et pour les milieux non consolidés,

$$k_1 \simeq 5, \quad k_2 \simeq 0,4, \quad (75)$$

— la fonction $J(\alpha)$ est généralement linéaire :

$$J(\alpha) = 1 + \gamma \alpha, \quad (76)$$

alors dans ce cas, d'après (69) et (73),

$$k_2 = \beta_K, \quad k_1 = 3/20 \gamma \beta_K, \quad (77)$$

soit d'après (74), (75),

$$\gamma = 3/20 k_1 k_2 \simeq 3/40 = 0,075. \quad (78)$$

2. SELF-DIFFUSION SOUS PRESSION UNIFORME. — a) Ici $R_{ij} = 1$, $D_{Ki} = D_{Kj} = D_K$. Si l'on définit le coefficient de diffusion D par la relation :

$$\Gamma_i = -D \text{grad } n_i,$$

(63) et (52) donnent :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{11e}} + \frac{\beta_K}{\beta D_K} = \left(\frac{1}{\beta} + \frac{16 q}{9 \pi} \alpha \right) / \frac{1}{3} \bar{V} \lambda_c \delta. \quad (79)$$

Si la fonction β/β_K était égale à l'unité, cette relation redonnerait la formule d'interpolation de Bosanquet [12] établie à partir de considérations très simples sur la notion de libre parcours d'une molécule. La formule de Bosanquet n'est donc qu'approchée ; elle est d'autant moins rigoureuse que β/β_K diffère de l'unité.

Nous avons représenté sur la figure 3 le coefficient de diffusion réduit $3D/\bar{V}\lambda_c\delta$ en fonction de α , pour $p_c = p'_c$ ou p''_c , et pour $q = 1,5$. On voit qu'aux basses pressions le coefficient de diffusion est très influencé par la distribution $p_c(\lambda)$. Cette influence diminue progressivement quand α croît et disparaît pratiquement vers $\alpha = 10$. On constate en outre que l'écart

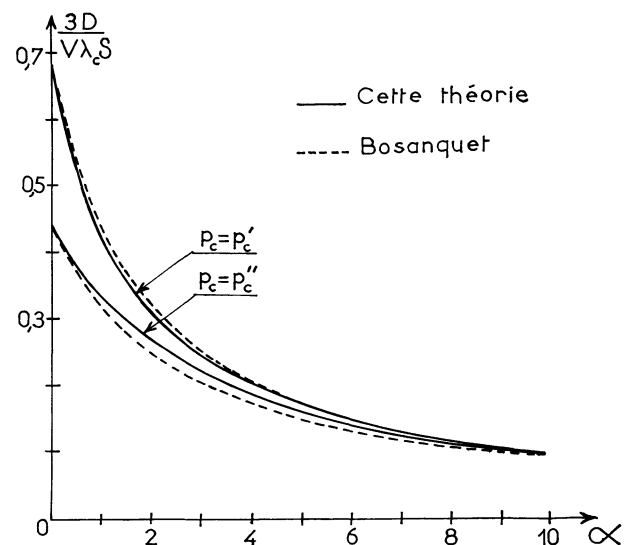


FIG. 3. — Coefficient de diffusion en fonction de la pression réduite.

entre la formule (79) et celle de Bosanquet, très faible pour la distribution p'_c n'est pas négligeable pour p''_c : il est supérieur à 6 % pour α compris entre 2 et 6.

b) Cherchons la forme limite que prend le coefficient D quand la pression tend vers zéro. Alors :

$$g \rightarrow 1 - \alpha + \frac{1}{2} \frac{\bar{\lambda}^2}{\lambda_c^2} \alpha^2 - \frac{1}{6} \frac{\bar{\lambda}^3}{\lambda_c^3} \alpha^3 \dots,$$

d'où

$$\frac{D}{D_K} \rightarrow 1 - \alpha \left\{ \frac{16q\beta_K}{9\pi} + \frac{9}{13} \left(\frac{32}{9\pi} - 1 \right) + \left[\frac{1}{6} \frac{\bar{\lambda}^3}{\lambda_c^3} - \left(\frac{1}{2} \frac{\bar{\lambda}^2}{\lambda_c^2} \right)^2 \right] / \beta_K \right\}. \quad (80)$$

Ainsi la pente à l'origine de la courbe $D = D(\alpha)$ fait intervenir la moyenne $\bar{\lambda}^3$ des cubes des longueurs des segments s'appuyant sur la paroi (d'une façon générale on trouve que la dérivée n^e à l'origine fait intervenir les moyennes $\bar{\lambda}^m$, $m \leq n + 2$). Si, pour $\lambda \rightarrow \infty$:

$$p_c(\lambda) \rightarrow \text{Cte}/\lambda^m, \quad m \leq 4, \quad (81)$$

alors $\bar{\lambda}^3$ diverge et la pente à l'origine est infinie. Ce cas se présente notamment lorsque le milieu poreux est assimilé à un capillaire infiniment long (un capillaire n'est pas un milieu isotrope, néanmoins, nos résultats sont qualitativement valables dans ce cas, seuls les coefficients numériques changent). Si r_0 est le rayon de ce capillaire (voir [29], appendice IV) :

$$p_c(\lambda) \rightarrow 6 r_0^3 / \lambda^4 \quad \text{si } \lambda \rightarrow \infty. \quad (82)$$

Pollard et Present [13] avaient déjà trouvé, au moyen de calculs basés sur des considérations élémentaires de libre parcours, cette divergence à l'origine pour un capillaire. Mais leur résultat était inattendu et ne pouvait recevoir d'interprétation physique simple. Ici on voit comment la pente à l'origine est reliée à la distribution $p_c(\lambda)$ et la raison de la singularité dans le cas d'un capillaire. Pour tout autre milieu dont la moyenne $\bar{\lambda}^3$ diverge, comme par exemple un milieu formé de plans parallèles, on peut prévoir, sans calculer le coefficient D explicitement, que ce dernier présentera une singularité à l'origine.

La formule de Bosanquet, qui prévoit une pente à l'origine toujours finie, est incorrecte dans le domaine des basses pressions.

3. DIFFUSION D'UN MÉLANGE SOUS GRADIENT DE PRESSION OU SÉPARATION. — Le cas d'un mélange isotopique est le plus important en pratique, et le plus simple à traiter par le calcul. Ici $\sigma_1 = \sigma_2$, et pour des isotopes lourds

$$\sqrt{m_j/m_i} - 1 = \varepsilon_{ij} \ll 1, \quad (83)$$

on peut négliger ε_{ij} devant 1.

a) L'enrichissement $x_{i_s} - x_{i_e}$ est donné par la résolution de l'équation différentielle de la séparation, déduite de (63) par

$$\Gamma_i/\Gamma_j = x_{i_s}/x_{j_s} = x_{i_s}/(1 - x_{i_s}). \quad (84)$$

On effectue le changement de fonction inconnue $y_i = x_i - x_{i_e}$. Quand l'enrichissement est faible (c'est le cas en pratique), on peut négliger y_i^2 , et on aboutit à une équation différentielle linéaire de la fonction y_i suivant la variable p . On trouve pour l'enrichissement $-y_i(p_e)$ une expression proportionnelle à $(R_{ij} - 1)$ assez compliquée, mais qui se simplifie dans le cas d'un mélange isotopique

$$\sigma_1 = \sigma_2, \quad \varepsilon_{ij} \ll 1$$

où isobarique ($m_1 = m_2$).

Dans les applications à la séparation des isotopes, on s'intéresse au rendement de séparation S , défini comme le rapport de l'enrichissement observé à l'enrichissement maximum possible (régime moléculaire et pression de sortie nulle). On trouve

$$S = \frac{1}{A(\alpha_e)} \int_{K\alpha_e}^{\alpha_e} d\alpha \frac{A(\alpha)}{\alpha}, \quad K = \frac{\alpha_s}{\alpha_e}, \quad (85)$$

$$A(\alpha) = \exp \left[\int \left(\frac{1}{\beta} + \frac{16q}{9\pi} \alpha \right) \beta_K \frac{J(\alpha)}{\alpha} d\alpha \right].$$

b) Nous avons calculé numériquement S pour $J(\alpha) = 1 + \gamma\alpha$, $\gamma = 0,07$ ou $0,09$, $p_c = p'_c$ ou p''_c , $q = 1,5$, $K = 0$ ou $0,2$. Sur la figure 4 on voit que la distribution $p_c(\lambda)$ exerce une grande influence sur le rendement de séparation. Dès que la pression réduite d'entrée α_e n'est plus petite, S'' est beaucoup plus grand que S' ; cette différence se maintient même aux pressions élevées ($\alpha_e \sim$ ou > 10).

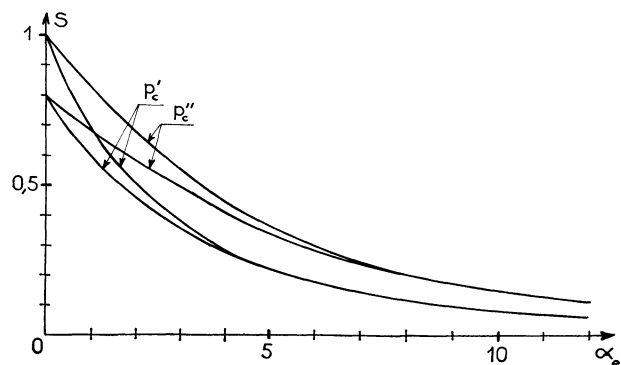


FIG. 4. — Rendement de séparation en fonction de la pression réduite d'entrée.

Malheureusement, le débit qui correspond à S'' est plus faible que celui qui correspond à S' , à porosité égale (puisque $\beta''_K < \beta'_K$). Ainsi, du point de vue de la séparation, rendement de séparation élevé et haut débit sont deux exigences qui semblent contradictoires.

Quant à l'influence de la valeur de γ , elle est très faible (sur la figure 4 les courbes relatives aux deux valeurs de γ sont confondues).

II. Résultats expérimentaux. Discussion. — Nous avons réalisé des expériences avec deux membranes poreuses, l'une en bronze (désignée dans la suite par Bz), l'autre en nickel (désignée dans la suite par Ni). Elles nous furent fournies sous forme de plaquettes réalisées par frittage de poudre formée de grains bien ronds et tamisée (tamis 37-44 μ).

Nous ne donnons ici que les résultats. Tous les détails se trouvent dans [29].

1. CARACTÉRISTIQUES DES MEMBRANES. — a) Des mesures de volume et de poids, les densités du bronze et du nickel étant connues, nous en avons déduit une porosité δ de 0,330 pour Bz et 0,332 pour Ni.

b) La porosimétrie au mercure nous a fourni les courbes de pénétration (Fig. 5) qui représentent le volume de mercure ayant pénétré dans la membrane, en fonction du rayon de pore. La dérivée de ces courbes (pointillé sur figure 5) donne une idée de la distribution des rayons de pore. Le rayon de pore moyen est de l'ordre de 9,6 μ (Bz) et 9,2 μ (Ni), ce qui donne $\lambda_c = 19,2 \mu$ (Bz) ; 18,4 μ (Ni).

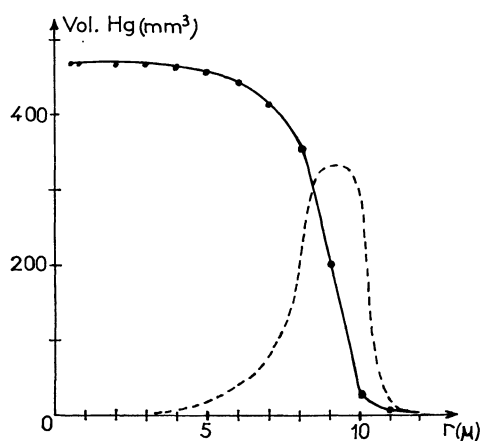


FIG. 5. — Porosimétrie au mercure pour 9,378 g. de membrane Ni.

Du volume total de mercure ayant pénétré dans les pores, nous déduisons la porosité des membranes : 0,304 (Bz) ; 0,307 (Ni). Ces chiffres sont légèrement inférieurs à ceux obtenus par la méthode précédente.

2. OBSERVATION MICROSCOPIQUE DES MEMBRANES. —

a) Les pores étant relativement gros, l'observation au microscope d'une section polie de chaque membrane est possible. Cette méthode d'observation permet d'obtenir la distribution $p_c(\lambda)$, ainsi que de vérifier l'homogénéité et l'isotropie des membranes.

b) Sur une photo, au grossissement 300, d'une section parallèle à la direction d'écoulement du gaz, nous avons tracé un ensemble de droites parallèles à une direction donnée. Nous avons mesuré la longueur des segments interceptés par la paroi (au mm près, ce qui correspond à 3,33 μ), ce qui nous a donné les courbes en escalier des figures 8 et 9 (ces distributions sont normées à l'unité et pour chacune d'elles 500 segments environ ont été mesurés). Pour chaque

section nous avons choisi la direction parallèle à l'écoulement et la direction perpendiculaire, afin d'examiner l'isotropie.

c) Sur les figures 6 et 7 on voit que l'isotropie est à première vue correcte. Si l'on calcule les valeurs λ_c à partir de ces distributions on trouve (en μ) :

	Bz	Ni
Direction \perp à l'écoulement	18,850	17,604
Direction \parallel à l'écoulement	18,404	17,596

(86)

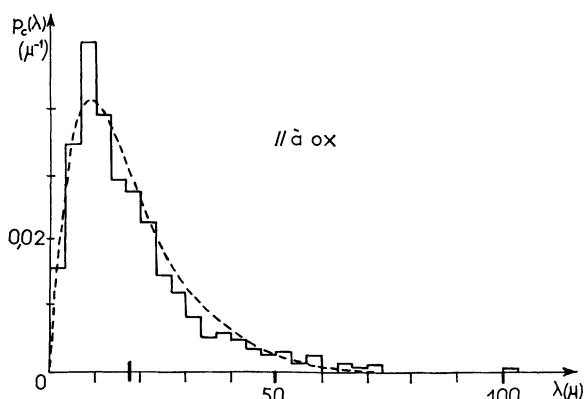
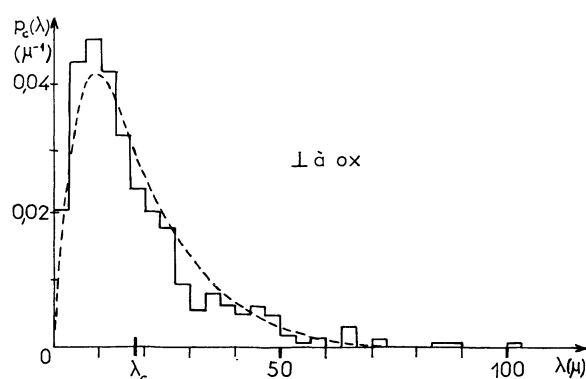


FIG. 6 et 7. — Distribution $p_c(\lambda)$ pour la membrane Ni, suivant les directions perpendiculaire et parallèle à l'écoulement.

La membrane en nickel est donc bien isotrope, mais pour la membrane en bronze on relève une petite anisotropie.

On constate d'autre part que les valeurs données par porosimétrie au mercure sont sensiblement en accord avec ces dernières (elles sont légèrement supérieures).

d) Pour chaque membrane nous avons calculé, pour l'ensemble des deux directions étudiées, la fonction β_K (12) :

$$\beta_K = 0,58 \text{ (Bz)} ; = 0,52 \text{ (Ni)}. \quad (87)$$

e) Sur les figures 6 et 7 nous avons également reporté la courbe $p'_c(\lambda)$. On voit que cette fonction représente convenablement les milieux poreux utilisés ici, qui sont des empilements de sphères identiques. En aucun cas la fonction $p'_c(\lambda)$, pourtant largement utilisée, convient.

3. MESURE DU DÉBIT. — Procédant avec quatre gaz (A, N₂, CO₂, C₂H₄) nous avons déterminé le coefficient $\beta_{Ka} = 3 \Gamma (\alpha = 0) / \bar{V} \lambda_c \delta (\Delta n / L)$ ainsi que la fonction $J(\bar{\alpha})$ pour les deux membranes. On avait $\Delta p = 0,2$ torr, $\bar{p} = 0,1$ à 60 torr. Le débit était mesuré par l'accroissement de pression dans un récipient de volume connu. Nous avons trouvé

$$\beta_{Ka} = 0,358 \text{ (Bz)} ; = 0,334 \text{ (Ni)} ;$$

$$J(\bar{\alpha}) = 1 + \gamma \bar{\alpha} ; \gamma = 0,073 \text{ (Bz)} ; = 0,079 \text{ (Ni)}. \quad (88)$$

On vérifie ainsi qualitativement notre explication de la relation entre le coefficient de diffusion en régime moléculaire et la structure du milieu poreux (voir § C. I. 1. a), car les coefficients β_K et β_{Ka} vérifient simultanément :

$$\beta_{Ka}(\text{Bz}) > \beta_{Ka}(\text{Ni}) ; \beta_K(\text{Bz}) > \beta_K(\text{Ni}).$$

4. MESURES DU RENDEMENT DE SÉPARATION. — Nous avons mesuré S à 30 °C, avec les isotopes de l'argon pour un rapport K nul (en pratique au plus égal à 3×10^{-3}), en fonction de la pression réduite d'entrée α_e . Pour tenir compte des effets parasites liés à l'écoulement dans la cellule de diffusion [37], nous avons effectué des mesures à pression p_e (de 0,2 à 25 torr) constante (donc flux diffusé constant), pour différentes valeurs du flux non diffusé : le coefficient de partage θ variait de 0,03 à 0,15 ; l'extrapolation à $\theta = 0$ nous donnait S (Fig. 8). L'enrichissement était mesuré par spectrométrie de masse en double collection, ce qui nous assurait d'une erreur absolue sur S d'environ 0,01 au plus.

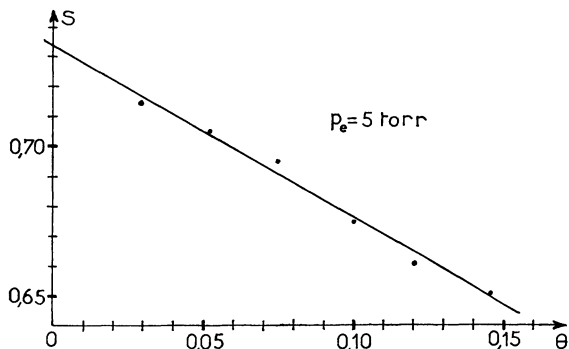


FIG. 8. — Influence du coefficient de partage sur le rendement de séparation mesuré.

La figure 9 représente les valeurs expérimentales, ainsi que les valeurs déduites de (85) pour $q = 1,5$, $J(\alpha) = 1 + \gamma \alpha$, $\gamma = 0,07$, $p_c = p'_c$ ou p''_c , et les valeurs déduites de la théorie de Present et De Bethune pour un capillaire (nous rappelons que dans ce cas $\lambda_c =$ diamètre). Les valeurs expérimentales de α_e ont été déduites de $\lambda_c = 18,6 \mu$ (Bz), $= 17,6 \mu$ (Ni) ; $\sigma^2 = (5/16 \eta) (mkT/\pi)^{1/2}$; $\eta = 228 \times 10^{-6}$ c. g. s. On voit que :

a) On a bien $S \rightarrow 1$ pour $\alpha_e \rightarrow 0$, ce qui nous assure du bien-fondé de la méthode expérimentale.

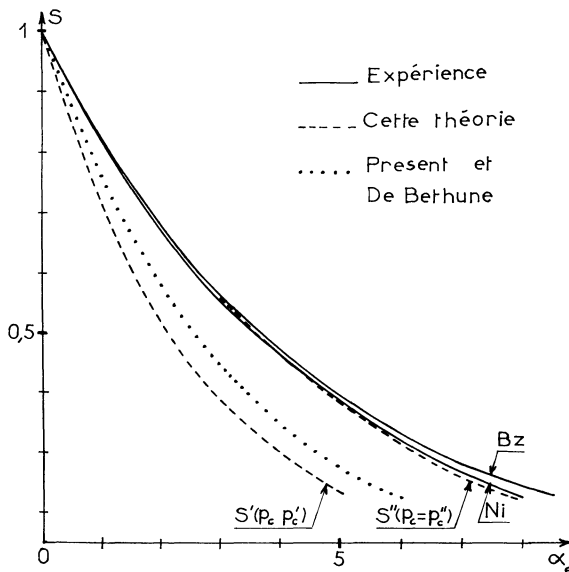


FIG. 9. — Comparaison des différents rendements de séparation.

b) L'accord entre les résultats expérimentaux et le rendement S'' est très bon : pour $S > 0,5$ (ou $\alpha_e < 3,5$), les valeurs de S'' se trouvent entre les deux courbes expérimentales, elles-mêmes presque confondues. Le rendement S' est par contre beaucoup plus petit. Cela confirme que la distribution p''_c est mieux appropriée pour représenter un milieu poreux que la distribution p'_c .

c) Les résultats relatifs aux deux membranes diffèrent très peu, sauf aux pressions élevées ($S < 0,4$ ou $\alpha_e > 5$), où la membrane Bz sépare légèrement mieux. La théorie prévoyait l'inverse puisque le coefficient β_K (87) est un peu plus élevé pour Bz que pour Ni. Toutefois, les écarts sont trop faibles pour être significatifs, et ils se manifestent dans une région sans intérêt pratique.

d) La théorie de Present et De Béthune est inadéquate pour expliquer les phénomènes de séparation à l'intérieur des lits de sphères. Elle prévoit des valeurs beaucoup trop faibles : l'écart avec les résultats expérimentaux et notre rendement S'' est de 12 % pour S voisin de 0,7.

D. EFFET DE L'INTERACTION MOLÉCULAIRE

I. Intégration des équations du transport. — 1. SÉPARATION D'UN MÉLANGE ISOBARIQUE. — Pour étudier l'influence de l'interaction moléculaire sur la séparation d'un mélange par diffusion gazeuse, il est intéressant de considérer le cas simple d'un mélange isobarique ($m_1 = m_2$), pour lequel il n'existe pas d'effet de masse. On trouve (voir § C. I. 3a) que l'enri-

chissement est proportionnel à $(R_{ij} - 1)$. Si en outre le mélange est équimoléculaire ($x_i = 1/2$) :

$$x_{is} - x_{ie} = \frac{R_{ij} - 1}{4 + 2(R_{ij} - 1)} \frac{1}{A(\alpha_{12e})} \times \int_{\alpha_{12s}}^{\alpha_{12e}} d\alpha_{12} \frac{A(\alpha_{12})}{\alpha_{12}}, \quad (89)$$

$$A(\alpha_{12}) = \exp \left[\int \left(\frac{1}{\beta} + \frac{16q}{9\pi} \alpha_{12} \right) \beta_K \frac{J(\alpha_{12})}{\alpha_{12}} d\alpha_{12} \right].$$

Avec l'approximation $\sigma_{12}^2 \simeq \sigma_1 \sigma_2$ (erreur de 0,8 % pour le mélange $N_2-C_2H_4$) :

$$\frac{R_{ij} - 1}{4 + 2(R_{ij} - 1)} \simeq \frac{\sigma_i - \sigma_j}{8 \sigma_{12}} (1 - e^{-d\bar{\alpha}_{12}}). \quad (90)$$

On constate que le mélange est enrichi en gaz constitué des plus grosses molécules. Ce résultat peut sembler inattendu, mais s'explique aisément si l'on considère que les plus grosses molécules, ayant un libre parcours moyen plus petit, cèdent moins d'impulsion à la paroi que les plus petites (puisqu'elles viennent d'une distance plus faible).

Nous avons calculé numériquement l'enrichissement d'un mélange azote-éthylène ($\sigma_2/\sigma_1 = (\eta_1/\eta_2)^{1/2} = 1,29$), pour $J = 1 + 0,07 \alpha_{12}$, $p_c = p'_c$ ou p''_c , $q = 1,5$, $\alpha_{12s} = 0$, et 4 valeurs du paramètre d . Sur la figure 10 on voit que l'enrichissement passe par un maximum dont la position varie peu, mais dont la valeur dépend fortement du coefficient d , ce qui doit permettre d'ajuster ce dernier assez facilement en comparant les résultats théoriques et expérimentaux. On constate que là aussi la distribution p''_c est plus favorable que p'_c , et qu'en outre l'enrichissement subsiste à des pressions élevées : pour $\alpha_{12e} = 12$ il est encore important.

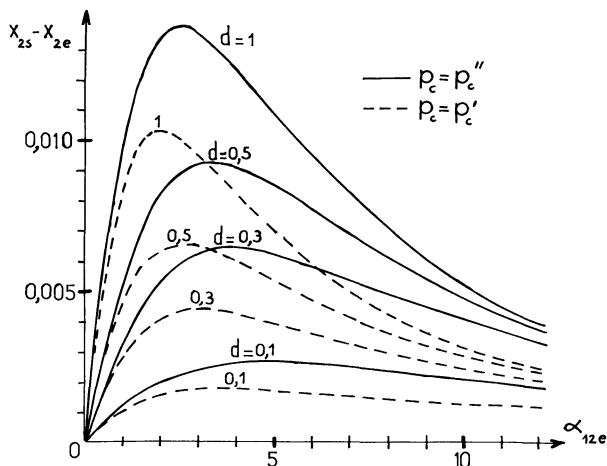


FIG. 10. — Enrichissement d'un mélange azote-éthylène pour différentes valeurs du paramètre d .

2. INTERDIFFUSION D'UN MÉLANGE BINAIRE A L'INTÉRIEUR D'UN MILIEU POREUX. — a) Sous pression uniforme nous avons vu que le rapport des flux est donné par (65). Ainsi il dépend non seulement des masses, mais aussi des diamètres moléculaires et de la pression. Pour des gaz isobariques il n'est égal à l'unité qu'en régime moléculaire, il en diffère aux pressions réduites α_{12} élevées.

b) Pour annuler la somme des deux flux, il faut maintenir entre les deux faces du milieu poreux une différence de pression Δp_0 solution de l'équation

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0. \quad (91)$$

On obtient une équation différentielle de la forme $dp/dx_i = f(x_i, p)$, dans laquelle le deuxième membre est très compliqué. On la résout de façon approchée en supposant p constant dans le second membre (justifié à cause de $\Delta p_0/p \ll 1$) et en adoptant une variation linéaire du coefficient de viscosité avec la composition du mélange. Dans le cas d'un constituant unique sur chaque face ($x_{ie} = x_{is} = 0$), on trouve

$$\Delta \alpha_{120} = \bar{\alpha}_{12}(R_{ij} - 1) \int_0^1 B(x_i) dx_i,$$

$$\Delta p_0 = \frac{\Delta \alpha_{120} kT}{\pi \sqrt{2} \sigma_{12}^2 \lambda_c}, \quad (92)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{B(x_i)} = & 1 + x_i(R_{ij} - 1) + \beta_K \left[\frac{16q}{9\pi} \sqrt{\frac{2m_i}{m_1 + m_2}} \bar{\alpha}_{12} + \right. \\ & \left. + \frac{\sqrt{m_i} \beta}{\sqrt{m_j - x_i}(\sqrt{m_j} - \sqrt{m_i})} \right] \times \left[J - \frac{9\pi\beta/\beta_K}{9\pi + 16q\beta E \alpha_{12}} \right] \times \\ & \times [R_{ij} - x_i(R_{ij} - 1)] \frac{\sigma_j^2}{\sigma_{12}^2} / E \left[1 + x_i \left(\sqrt{\frac{m_j}{m_i}} - 1 \right) \right], \\ E = & \left[2 x_i(1 - x_i) \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_i}} + (1 - x_i)^2 \frac{\sigma_j^2}{\sigma_{12}^2} + \right. \\ & \left. + x_i^2 \frac{\sigma_i^2}{\sigma_{12}^2} \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} \right] / \left[1 + x_i \left(\sqrt{\frac{m_j}{m_i}} - 1 \right) \right]. \end{aligned}$$

Ainsi Δp_0 est proportionnel à $(R_{ij} - 1)$, donc son signe dépend non seulement des masses, mais aussi des diamètres moléculaires et de la pression. Par exemple, pour le mélange Ar- CO_2 , ($R_{vij} - 1$) et ($R_{mij} - 1$) sont de signes opposés (σ calculé d'après la viscosité) : dans ce cas Δp_0 s'inverse quand on passe du régime moléculaire au régime visqueux, résultat trouvé expérimentalement par Waldmann et Schmitt [19].

Nous avons calculé numériquement $\Delta \alpha_{120}$ pour $q = 1,5$, $J = 1 + 0,07 \alpha_{12}$, $p_c = p''_c$, et 4 valeurs du paramètre d , pour les mélanges azote-gaz carbonique ($\sigma_1/\sigma_2 = 0,83$) et argon-gaz carbonique ($\sigma_1/\sigma_2 = 0,80$). Sur la figure 11 on voit que $\Delta \alpha_{120}$ passe par un maximum pour une pression réduite moyenne $\bar{\alpha}_{12}$ de l'ordre de 4, lorsque R_{mij} et R_{vij}

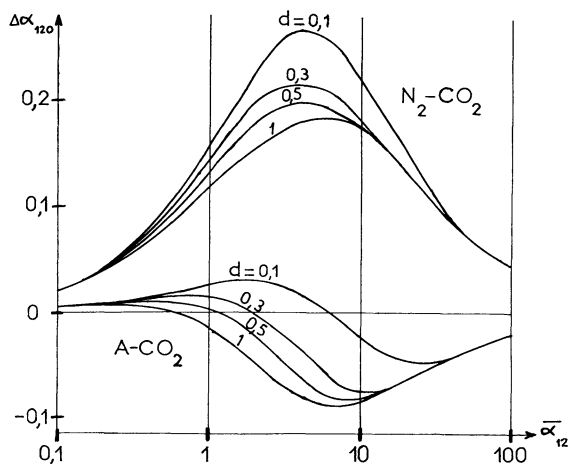


FIG. 11. — Effet de pression dans l'interdiffusion pour les mélanges azote-gaz carbonique et argon-gaz carbonique.

sont de même signe ; la valeur de ce maximum dépend du coefficient d , ce qui permet d'ajuster ce dernier en comparant les résultats théoriques et expérimentaux. Quand R_{mij} et R_{vij} sont de signes opposés, $\Delta\alpha_{120}$ s'annule pour une valeur de $\bar{\alpha}_{12}$ qui dépend fortement du coefficient d .

3. MOUVEMENT D'UNE SPHÈRE DANS UN MÉLANGE DE GAZ. — La vitesse d'une sphère libre de se mouvoir dans un mélange gazeux inhomogène de vitesse moyenne nulle est donnée par

$$u_{sph} = -\left(\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{n}\right) \text{ pour } \begin{cases} \delta \rightarrow 1, \lambda_c \rightarrow \infty, \\ \text{grad } n \rightarrow 0, \end{cases} \quad (93)$$

soit

$$u_{sph} = -\sum_{ij} D_{12} \text{ grad } x_i, \quad \Sigma_{ij} = \frac{1 - R_{ij}}{x_j R_{ij} + x_i} \quad (94)$$

Ainsi, puisqu'il dépend de R_{ij} , le coefficient de glissement diffusif Σ_{ij} est différent en régime moléculaire et en régime visqueux, résultat trouvé expérimentalement par Schmitt et Waldmann [25], [24]. Les relations (94) vérifient correctement l'expérience [34].

II. Résultats expérimentaux. Discussion. — 1. SÉPARATION D'UN MÉLANGE ISOBARIQUE AZOTE-ÉTHYLÈNE. — Nous avons mesuré l'enrichissement d'un mélange isobarique équimoléculaire $N_2-C_2H_4$, en analysant le mélange recueilli par séparation des deux constituants : on condense l'éthylène (à l'aide d'azote liquide), on aspire l'azote, puis on réchauffe à température ambiante. Ces opérations sont faites simultanément pour deux récipients, l'un contenant le mélange initial, l'autre le mélange enrichi, entre lesquels on mesure la différence de pression avec un micro-manomètre à membrane. Les températures initiales et finales à l'intérieur des récipients sont mesurées avec des thermomètres au $1/10^e$ de degré. La correction maximum à effectuer à cause des écarts de températures fut de $0,5 \times 10^{-3}$ en valeur absolue, donc non

négligeable, l'enrichissement étant inférieur à 5×10^{-3} . Nous avons également effectué une autre correction, due à la petite quantité d'éthylène aspirée avec l'azote ; elle fut déterminée en remplissant les deux récipients du mélange initial, et s'élevait à $0,6 \times 10^{-3}$.

Nous avons trouvé un enrichissement en éthylène, ce qui est conforme aux formules (89) et (90) (enrichissement en gaz i si $\sigma_i > \sigma_j$). Sur la figure 12 on voit qu'il est relativement important. Il passe par un maximum compris entre 4×10^{-3} et 5×10^{-3} pour p_e voisin de 12 torr (Bz) ou 11 torr (Ni), puis décroît très lentement.

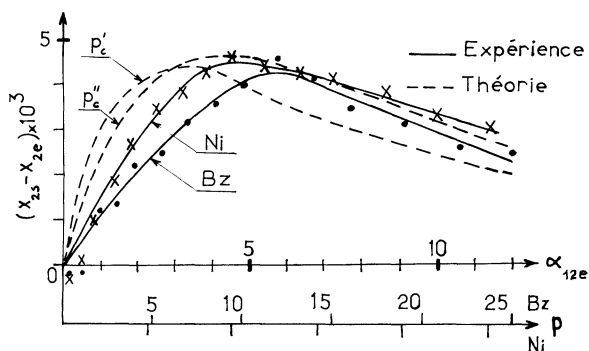


FIG. 12. — Comparaison des différents enrichissements pour le mélange isobarique azote-éthylène.

Pour comparer la théorie et l'expérience, nous avons choisi le coefficient d qui donne le meilleur accord, à savoir $d = 0,3$ pour $p_c = p'_c$ et $d = 0,2$ pour $p_c = p''_c$. Avec la distribution p''_c l'accord est correct, sauf aux basses pressions où les valeurs théoriques sont trop grandes. Par contre p'_c ne convient pas, ce qui confirme que p''_c est mieux appropriée que p'_c pour représenter un milieu poreux, comme nous l'avons déjà vu dans la partie C. Enfin on constate que les pentes à l'origine sont différentes pour les deux membranes ; comme elles sont proportionnelles au coefficient d , celui-ci est probablement différent pour les deux membranes ; on ne peut cependant chiffrer avec précision cet écart car il est trop faible.

2. INTERDIFFUSION. — Nous avons étudié les mélanges azote-gaz carbonique et azote-éthylène, en les analysant par séparation des deux constituants (condensable et incondensable).

a) Pour le mélange N_2-CO_2 nous avons tracé les courbes Γ_1/Γ_2 (indice 1 = azote) en fonction de la différence de pression Δp entre les deux faces, pour différentes valeurs de la pression moyenne \bar{p} comprises entre 7 et 60 torr. L'intersection de chaque courbe avec l'axe des ordonnées donne la valeur R_{12} , et avec l'axe des abscisses la valeur Δp_0 , pour la pression \bar{p} correspondante. Nous avons trouvé que R_{12} est voisin de 1,23 et que Δp_0 passe par un maximum (Fig. 13) voisin de 0,50 torr (soit $\Delta\alpha_{120} \simeq 0,23$) pour une valeur de \bar{p} d'environ 22 torr ($\bar{\alpha}_{12} \simeq 10$).

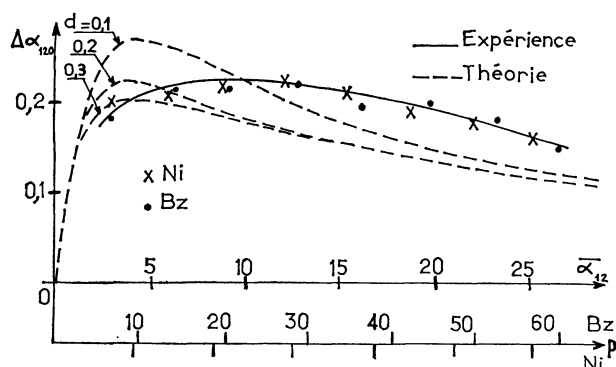


FIG. 13. — Effet de pression dans l'interdiffusion. Comparaison entre la théorie et l'expérience.

Les valeurs théoriques, calculées pour $p_c = p_c''$, sont en accord qualitatif avec l'expérience. La théorie prévoit correctement la valeur du maximum (avec d compris entre 0,2 et 0,3), mais le situe à une pression réduite $\bar{\alpha}_{12}$ trop faible : environ 4 au lieu de 10. De plus elle prévoit une décroissance trop rapide de $\Delta\alpha_{120}$ aux pressions élevées. Ce dernier désaccord s'explique aisément : aux pressions élevées la différence $\Delta\alpha_{120}$ est inversement proportionnelle au coefficient β_K (relation (92)), que nous avons pris égal à $23/52 = 0,44$ (voir (72)). Si nous avons adopté les valeurs expérimentales (0,36 pour Bz et 0,33 pour Ni, voir (88)), plus faibles, la théorie et l'expérience auraient mieux concordé dans le domaine des pressions élevées. L'écart sur la position du maximum ne s'explique pas, par contre, de façon simple ; elle vient probablement des différentes approximations faites pour aboutir à l'expression (63) des flux.

b) Avec le mélange $N_2-C_2H_4$ nous nous sommes intéressés uniquement à R_{v21} en mesurant le rapport Γ_2/Γ_1 en fonction de Δp , pour $\bar{p} = 60,5$ torr ($\bar{\alpha}_{12} \approx 30$). Pour estimer la valeur de R_{v21} (Fig. 14) nous avons utilisé la méthode des moindres carrés, ce qui a donné $R_{v21} = 1,075$ (Bz), $= 1,084$ (Ni). Donc :

$$R_{v21} \approx 1,08 \neq 1. \quad (95)$$

Ainsi la relation (59) est-elle qualitativement vérifiée : il existe un effet autre que l'effet de masse, et qui provient de la différence des diamètres des molécules. L'interprétation physique de ce phénomène est donnée dans [34].

Si l'on détermine σ d'après le coefficient de viscosité la relation (59) donne $R_{v21} = 1,13$. La théorie surestime l'effet de la taille des molécules. Cela provient

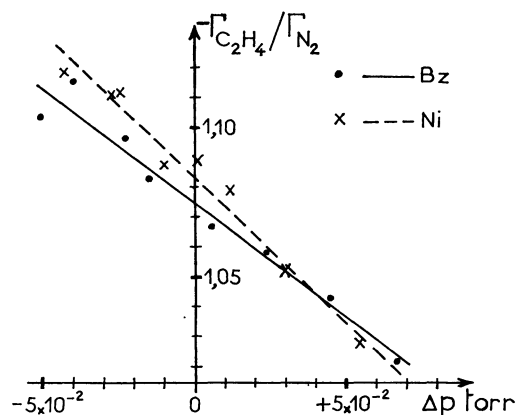


FIG. 14. — Valeurs expérimentales du rapport des flux pour le mélange isobarique azote-éthylène.

probablement du modèle trop simple choisi pour représenter l'interaction moléculaire. Ainsi, si l'on remplace les diamètres σ par les « diamètres » δ' figurant dans le potentiel de Lennard-Jones :

$$U(r') = 4 \varepsilon [(\delta'/r')^{12} - (\delta'/r')^6],$$

on trouve $R_{v21} = 1,07$ (les δ' sont donnés dans [38]), resultat en très bon accord avec la valeur expérimentale (95).

E. CONCLUSION

Nous noterons l'importance de la fonction β (52) et du rapport R_{ij} (65). La fonction β s'introduit sans aucun artifice dans le résultat général (63) et permet d'interpréter de façon unifiée l'influence de la structure du milieu poreux sur les phénomènes de diffusion. Le rapport R_{ij} intervient non seulement dans l'interdiffusion, mais aussi dans deux autres phénomènes bien distincts (séparation et mouvement de sphères). Sa détermination correcte permet ainsi d'expliquer aisément certains résultats expérimentaux inattendus, conséquences de l'interaction moléculaire.

Tous les calculs développés ici sont basés sur le modèle des sphères rigides. Il serait intéressant de considérer d'autres potentiels d'interaction, plus vraisemblables, avec une partie attractive (et avec cutoff pour éviter la divergence de certaines intégrales). Les calculs numériques seraient beaucoup plus compliqués, mais la méthode identique et les résultats qualitativement semblables.

Bibliographie

- [1] CARMAN (P. C.), Flow of Gases Through Porous Media, Butterworths, London, 1956.
- [2] SCHEIDEGGER (A. E.), The Physics of Flow through Porous Media, University of Toronto Press, 1957.
- [3] DERIAGUINE (B. V.), Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1946, 53, 627.
- [4] LASSETTRE (E. N.), Rapport américain K 1258, 1956.
- [5] DERIAGUINE (B. V.) et BAKANOV (S. P.), Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1957, 115, 2 [Trad. amér. Proc. Acad. Sci. USSR (Phys. Sect.), 1957, 2, 326].
- [6] BRETON (J. P.), Rapport français CEA 2180, 1962.
- [7] BRETON (J. P.) et MASSIGNON (D.), J. Chim. Phys., 1963, 60, 294.

- [8] EBERHARDT (W. H.) et BERNSTEIN (R. B.), Rapport américain KLI, 3883, 1956.
- [9] DERIAGUINE (B. V.) et BAKANOV (S. P.), *Zhur. Tekl. Fiz. SSSR*, 1957, **27**, 9 [Trad. amér. *J. Techn. Phys.*, 1957, **2**, 1904].
- [10] EVANS (R. B.), WATSON (G. M.) et MASON (E. A.), *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 2076 ; 1962, **36**, 1894.
- [11] MASON (E. A.), MALINAUSKAS (A. P.) et EVANS (R. B.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 3199.
- [12] BOSANQUET (C. H.), cité dans [13], p. 770.
- [13] POLLARD (W. G.) et PRESENT (R. D.), *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 762.
- [14] KYNCH (G. J.), Rapports britanniques MS 118-119, 1945.
- [15] PRESENT (R. D.) et DE BETHUNE (A. J.), *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1050.
- [16] KRAMERS (H. A.) et KISTEMAKER (J.), *Physica*, 1943, **10**, 699.
- [17] HOOGSCHAGEN (J.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2096.
- [18] WICKE (E.) et HUGO (P.), *Z. Physik. Chem.*, 1961, **28**, 401.
- [19] WALDMANN (L.) et SCHMITT (K. H.), *Z. Naturforsch.*, 1961, **16 a**, 1343.
- [20] EVANS (R. B.), WATSON (G. M.) et TRUITT (J.), *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**, 2682 ; 1963, **34**, 2020.
- [21] VOLOBUEV (P. V.) et SUETIN (P. E.), *Zhur. Tekl. Fiz. SSSR*, 1965, **35**, 336 [Trad. amér. *Soviet Phys. Techn. Phys.*, 1965, **10**, 269].
- [22] SCOTT (D. S.) et DULLIEN (F. A. L.), *A. I. Ch. E. J.*, 1962, **8**, 113.
- [23] KUCHEROV (R. A.) et RIKENGLAZ (L. E.), *Zhur. Eksp. Teor. Fiz.*, 1959, **36**, 1758 [Trad. amér. *Soviet Phys., J. E. T. P.*, 1959, **9**, 1253].
- [24] WALDMANN (L.), *Rarefied Gas Dynamics*, L. Talbot, Academic Press, New York, 1961, p. 323.
- [25] SCHMITT (K. H.) et WALDMANN (L.), *Z. Naturforsch.*, 1960, **15 a**, 843.
- [26] EBERHARDT (W. H.) et BERNSTEIN (R. B.), Rapport américain K 1316, 1957.
- [27] CHAPMAN (S.) et COWLING (T. G.), *The Mathematical Theory of Non Uniform Gases*, Cambridge University Press, 2nd éd., 1953.
- [28] HURLBUT (F. C.), *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 844.
- [29] BRETON (J. P.), Rapport français CEA R-3553, 1968.
- [30] CLAUSING (P.), Thèse, Leiden, 1928.
- [31] DE MARCUS (W. C.), Rapport américain K 1302, 1956-57.
- [32] GRAD (H.), *Handbuch der Physik*, vol. 12, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- [33] YVON (J.), voir KOURGANOFF (V.), *Basic Methods in Transfer Problems*, Clarendon Press, Oxford, 1952, note p. 101.
- [34] BRETON (J. P.), *Phys. Fluids*, 1969, **12**, 2019.
- [35] EPSTEIN (P. S.), *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 710.
- [36] BERMAN (A. S.), *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 3356.
- [37] MASSIGNON (D.), *J. Chim. Phys.*, 1963, **60**, 267.
- [38] HIRSCHFELDER (J. O.), CURTISS (C. F.), and BIRD (R. B.), *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1954, Appendix, Table I-A.
-