

فصل دوم

تقوین و کیمیا

مولکولهای هر ماده به خاطر داشتن انرژی حرکتی دارای حرکات نامنظم می باشند. وجود این حرکات نامنظم باعث می شود که مولکولهای یک ماده درون مولکولهای ماده دیگر نفوذ کنند. نظریه جنبشی گازها وسیله مناسبی برای توجیه این حرکات می باشد. در نظریه جنبشی فرض بر این است که هر مولکول در مسیر مستقیم با سرعت ثابت حرکت می کند و پس از طی مسافتی به مولکولی دیگر برخورد می کند و در اثر برخورد جهت و مقدار سرعت این مولکول تغییر پیدا می نماید. مقدار متوسط فواصلی که مولکول طی می کند تا با مولکول دیگری برخورد نماید به نام مسیر آزاد متوسط خوانده می شود.

تعداد برخوردها / مسافت طی شده = Mean Free Path

با توجه به اصول نظریه جنبشی میتوان با کم کردن فشار محیط که منجر به کاهش تعداد برخوردهای مولکولی می شود، و افزایش درجه حرارت که منجر به ازدیاد سرعت متوسط مولکولی می گردد، سرعت این پدیده مولکولی را بالا برد.

چنانچه غلظت اجزاء در نقاط مختلف یک محیط متفاوت باشد، به علت نفوذ مولکولی این اختلاف بتدریج از بین می رود و در نتیجه محیطی با غلظت یکنواخت حاصل می گردد. مثل زمانی که قطره ای از محلول آبی رنگ سولفات مس را در لیوان آبی وارد کنیم، مولکولهای سولفات مس در آب نفوذ کرده و پس از مدتی رنگ آبی تمام نقاط آب را در بر می گیرد.

شدت نفوذ مولکولی را در داخل یک محیط ممکن است بتوان با مخلوط کردن، به هم زدن و ایجاد حرکت در آن محیط تسریع کرد. به عنوان مثال مخزنی به قطر 5ft و به ارتفاع 2.5 ft را در نظر بگیرید. در بالای لایه آب و نمک، لایه ای از آب خالص به ارتفاع 2.5 ft طوری قرار می دهیم که هیچگونه حرکت یا اختلالی در لایه پایین بوجود نیآورد. بر اثر نفوذ مولکولی نمک به لایه آبی منتقل می شود ولی به علت کند بودن پدیده نفوذ زمان طولانی لازم است که غلظت نمک در تمام نقاط یکسان شود مثلاً برای اینکه غلظت نمک در ظرف به 87.5 درصد غلظت نهایی در سطح لایه بالایی برسد 10 سال و برای رسیدن به غلظت 99%، حدود 28 سال زمان لازم است.

ولی با قرار دادن یک همزن که با سرعت 60 r.p.m کار کند این غلظت در مدت زمانی کمتر از 30 ثانیه صورت می پذیرد. در حقیقت در این حالت مخلوط شدن دو لایه توسط حرکات سریع قطعات کوچک و بزرگ مایع یا چرخانه ها (Eddy) که از ویژگیهای اصلی حرکت درهم است موجب می گردد که ذرات نمک همراه با آنها از لایه آب به لایه دیگر منتقل شود. انتقال جرم به کمک چرخانه ها را نفوذ چرخانه ای (Eddy Diffusion) یا نفوذ درهم (Turbulent Diffusion) می گویند.

عامل اصلی انتقال جرم در سیالات ساکن و یا سیالاتی که دارای حرکت آرام هستند نفوذ مولکولی است، بر عکس در مواردی که سیال دارای حرکت در هم است، عامل اصلی انتقال جرم، علی رغم وجود نفوذ مولکولی، نفوذ چرخانه ای است.

چنانچه دو فاز در حال تماس در حالت تعادل با یکدیگر نباشند، نفوذ مولکولی بین دو فاز برقرار می گردد. مثلاً لایه ای از مخلوط آمونیاک و هوا در تماس با لایه ای از آب قرار گیرد، در اثر نفوذ مولکولی آمونیاک بین دو فاز سرانجام حالت تعادل ایجاد می گردد و در نتیجه آن عمل نفوذ متوقف

می شود. در این حالت غلظت هر جز مثلاً آمونیاک ، در هر فاز یکنواخت است ولی مقدار این غلظت در فاز آب با مقدار آن در فاز هوا متفاوت می باشد. در چنین حالتی پتانسیل شیمیایی (ضریب فعالیت آن) آمونیاک در فاز هوا با پتانسیل شیمیایی آن در فاز آب برابر خواهد بود . در حقیقت برابری پتانسیل شیمیایی آمونیاک بین دو فاز باعث متوقف شدن عمل نفوذ می گردد.

نفوذ مولکولی

هرگاه در محلولی غلظت اجزا یکنواخت نباشد ، نفوذ مولکولی موجب می گردد که تغییرات تدریجی در غلظت اجزا ایجاد شود و سرانجام غلظت تمام اجزا در تمام نقاط محیط یکنواخت گردد . شدت نفوذ هر جزء در هر نقطه متناسب با گرادیان غلظت آن جزء در آن نقطه می باشد .

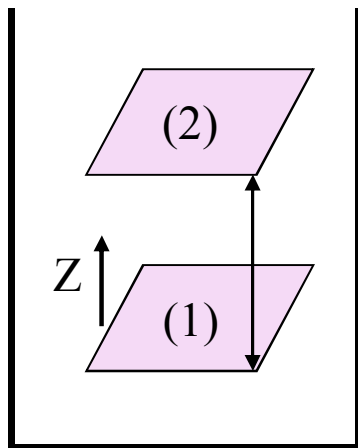
شدت نفوذ مولکولی معمولاً بر حسب شار (flax) مولی بیان می شود که عبارت از تعداد مول های انتقال یافته به ازای واحد زمان در واحد سطح (صفحه عمود بر جهت نفوذ) می باشد .

شار انتقال هر جز در یک مخلوط یک مقدار نسبی است و این مقدار بر حسب مبنای انتخابی تعیین می گردد ، مثلاً اگر مبنای مقایسه نقطه ثابتی در فضا باشد ، و شار هر جز نسبت به آن نقطه تعیین می گردد. این شار را با N نمایش می دهند و اگر مبنای مقایسه حرکت ناشی از نفوذ اجزا در مخلوط باشد و شار هر جز نسبت به سرعت مولی متوسط حاصل از حرکت تعیین گردد ، این شار را با J نشان می دهند .

شار J برای هر جز بیشتر تابع ویژگی های آن می باشد و یک مقدار نسبی را معین می سازد .
برای یک ماهیگیر سرعت حرکت ماهی در جهت مخالف جریان آب (معادل N) نسبت به قلاب
ماهی گیری (نقطه ای ثابت در آب) اهمیت دارد ، در حالی که سرعت ماهی نسبت به جریان آب
معادل (J) معرف قدرت شنا گری ماهی است.

قانون اول فیک (Fick's Law)

اگر دو سطح (1) و (2) را در نظر بگیریم که غلظت جزء A در سطح (1) بیشتر از غلظت آن در سطح (2) باشد نفوذ جزء A از سطح (1) به سطح (2) صورت خواهد پذیرفت :



گرادیان غلظت بین دو سطح : $-\frac{dC_A}{dz}$

تعداد مولهایی که در واحد زمان از واحد سطح می گذرد : N_{AZ}

$$\frac{J_{AZ}}{-\frac{dc_A}{dz}} = D_{AB}$$

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad \text{قانون اول فیک:}$$

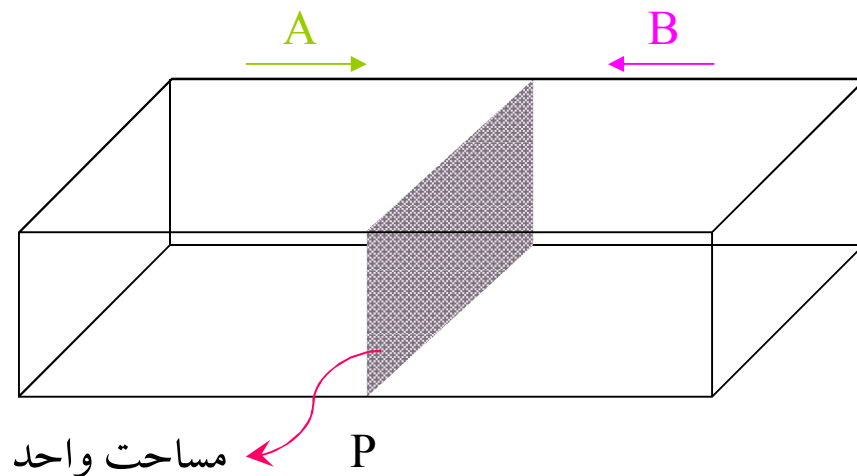
: D_{AB} (Diffusivity)

مطابق تعریف ضریب نفوذ جزء A در مخلوط A و B می باشد که برابر با نسبت شار مولی آن جزء (J_A) بر گرادیان غلظت می باشد.

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz}$$

علامت منفی مشخص کننده آن است که نفوذ جزء A در جهتی است که غلظت آن کم است، انجام می گیرد.

ضریب نفوذ D_{AB} یک خاصیت فیزیکی بوده است که معرف تحرک مولکولی جزء A در جزء B می باشد. برای هر جزء این ضریب بستگی به ویژگیهای آن جزء و شرایط محیط آن از جمله درجه حرارت، فشار، غلظت و نیز طبیعت سایر اجزا دارد.



شکل زیر یک عنصر هندسی (Element) از سیالی را که شامل دو جزء A, B است را نشان می دهد. سطح مقطع این عنصر برابر با واحد است. غلظت A در سمت چپ صفحه P بیشتر از غلظت آن در سمت راست این صفحه است در حالی که غلظت جزء B در سمت راست صفحه بیشتر از غلظت

آن در سمت راست این صفحه می باشد. در چنین شرایطی نفوذ اجزا در جهاتی که در شکل نشان داده شده انجام می پذیرد.

شدت جریان حجمی جزء A (و یا سرعت آن، زیرا سطح مقطع برابر واحد اختیار شده است) را U_A و شدت جریان حجمی B را U_B می نامیم. اگر صفحه P همواره طوری قرار گیرد که حجم دو قسمتی که

در دو طرف صفحه است ثابت باقی بماند، در این صورت $U_A = -U_B$ خواهد بود و برای ناظری که روی صفحه P قرار دارد شدت عبور مولکولهای جزء A برابر است با:

$$N_A = \frac{u_A \rho_A}{M_A} = u_A \cdot C_A \qquad N_B = \frac{u_B \rho_B}{M_B} = u_B \cdot C_B$$

C_B و C_A غلظت های مولی اجزا می باشد.

برای چنین ناظری شدت منتج (Net Rate) عبور مولکولها از صفحه P با شاری معادل با $N_A + N_B$ برابر است. اگر چنین شاری را بر حسب سرعت متوسط مولکولها (شدت جریان حجمی مولکولها) بیان کنیم این سرعت برابر خواهد بود با:

$$u_m = \frac{u_A \cdot C_A + u_B \cdot C_B}{C} = \frac{N_A + N_B}{C} \qquad C = C_A + C_B$$

اگر ناظر خود با سرعتی برابر u_m حرکت کند در این صورت تعداد منتج مولکولهایی که از مقابل او عبور می کند صفر خواهد بود. با توجه به مطالب گفته شده می توان گفت که شار N_A نسبت به نقطه ثابت P از شار J_A بزرگتر است و این اختلاف برابر با مقداری از جزء A است که با سرعت u_m انتقال می یابد.

$$N_A = u_m C_A + J_A$$

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{C_A}{C} - D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

$$N_B = (N_A + N_B) \frac{C_B}{C} - D_{BA} \frac{dC_B}{dz}$$

چنانچه این دو معادله را با یکدیگر جمع کنیم:

$$N_A + N_B = (N_A + N_B) \frac{C_A}{C} - D_{AB} \frac{d_{C_A}}{dz} + (N_A + N_B) \frac{C_B}{C} - D_{BA} \frac{d_{C_B}}{dz}$$

$$N_A + N_B = [(N_A + N_B) \left(\frac{C_A}{C} + \frac{C_B}{C} \right)] - D_{AB} \frac{d_{C_A}}{dz} - D_{BA} \frac{d_{C_B}}{dz}$$

$\frac{C}{C}$

$$-D_{AB} \frac{d_{C_A}}{dz} - D_{BA} \frac{d_{C_B}}{dz} = 0 \longrightarrow -D_{AB} \frac{d_{C_A}}{dz} = D_{BA} \frac{d_{C_B}}{dz} \quad *$$

و یا اینکه $J_A = -J_B$ می باشد. اگر مجموع C_A , C_B مقدار ثابتی باشد از معادله * می توان نتیجه گرفت که $D_{BA} = D_{AB}$ می باشد

در بدست آوردن معادله فوق فرض بر این بوده است که نفوذ اجزا تنها در یک جهت صورت گیرد.

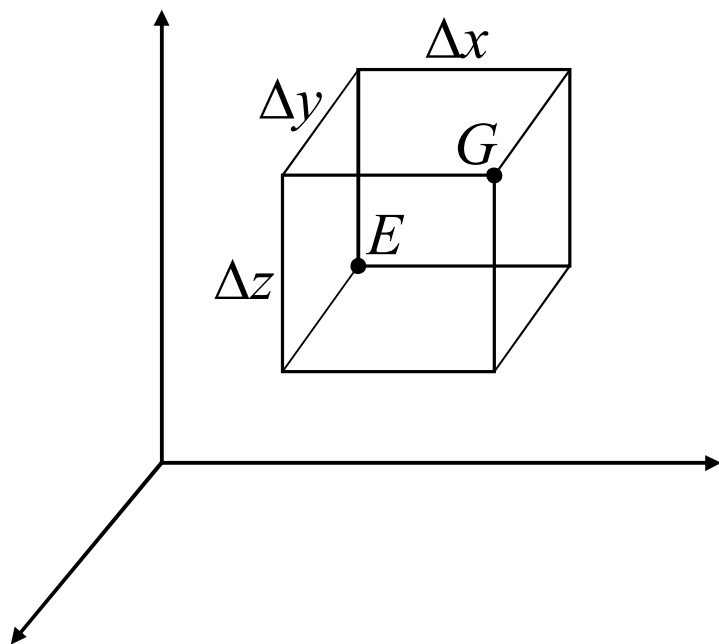
انتقال جرم در یک سیستم بطور کلی می تواند ناشی از دو عامل زیر باشد:

الف: ناشی از نفوذ مولکولی

ب: ناشی از حرکت سیال یا Bulk Flow

$$N_{AZ} = J_{AZ} + x_A \sum N_z$$

معادله پیوستگی



$$G(\Delta x+x, \Delta y+y, \Delta z+z, t)$$

$$E(x,y,z,t)$$

(شدت تولید در داخل المان) + (شدت خروج از المان) - (شدت ورود به المان) = شدت انباشتگی در المان

اگر شدت جریان جرمی جزء A را به درون المان بنویسیم :

$$M_A \cdot R_A \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z : \text{در واحد زمان A شدت جرمی تولید جزء}$$

$$A \text{ شدة انباشتگی جزء } : \frac{\partial M}{\partial \theta} = \frac{\partial(\rho V)}{\partial \theta} = \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho}{\partial \theta}$$

$$\dot{M} = N \cdot A \cdot M_w \Rightarrow$$

$$X \text{ شدة ورود در جهت } : N_{A X} \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot M_A$$

$$X \text{ شدة خروج در جهت } : (N_{A X})_{x+\Delta x} \Delta y \cdot \Delta z \cdot M_A$$

$$Y \text{ شدة ورود در جهت } : N_{A y} \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot M_A$$

$$Y \text{ شدة خروج در جهت } : (N_{A y})_{y+\Delta y} \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot M_A$$

$$Z \text{ شدة ورود در جهت } : N_{A Z} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot M_A$$

$$Z \text{ شدة خروج در جهت } : (N_{A Z})_{z+\Delta z} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot M_A$$

(شدت انباشتگی + شدت ورود - شدت خروج = شدت تولید)

اگر پارامتر های نوشته شده را در معادله اصلی جا گذاری نمائیم :

$$M_A \left\{ [(N_{AX})_{X+\Delta X} - (N_{AX})] \Delta y \cdot \Delta z + [(N_{Ay})_{y+\Delta y} - (N_{Ay})] \Delta x \cdot \Delta z + [(N_{AZ})_{Z+\Delta Z} - (N_{AZ})] \Delta x \cdot \Delta y \right\} + \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_A}{\partial \theta} = M_A R_A \Delta x \Delta y \Delta z$$

اگر معادله فوق را بر Δx , Δy , Δz تقسیم کرده حد آن را برای حالتی که Δx و Δy و Δz به سمت صفر میل میکند تعیین نماییم در این صورت خواهیم داشت:

$$**M_A \left(\frac{\partial N_{AX}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) + \frac{\partial \rho_A}{\partial \theta} = M_A R_A$$

به همین ترتیب برای جزء B می توان نوشت:

$$M_B \left(\frac{\partial N_{BX}}{\partial x} + \frac{\partial N_{By}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Bz}}{\partial z} \right) + \frac{\partial \rho_B}{\partial \theta} = M_B R_B$$

و از جمع جبری دو معادله بالا می توان نوشت:

$$\frac{\partial(M_A N_A + M_B N_B)x}{\partial x} + \frac{\partial(M_A N_A + M_B N_B)y}{\partial y} + \frac{\partial(M_A N_A + M_B N_B)z}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial \theta} = 0$$

توجه:

$$M_A R_A = -M_B R_B$$

$$\rho_A + \rho_B = \rho$$

$$M_A N_{Ax} = u_x \rho_A + M_A J_{Ax}$$

در اینجا U_x سرعت متوسط جرمی در جهت Xها بوده و از رابطه زیر بدست می آید:

$$\rho u_x = u_{Ax} \rho_A + u_{Bx} \rho_B = M_A N_{Ax} + M_B N_{Bx}$$

بنا براین:

$$\frac{\partial}{\partial x}(M_A N_A + M_B N_B)_x = \frac{\partial}{\partial x}(\rho u_x) = \rho \frac{\partial u_x}{\partial x} + (u_x) \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

و همین طور:

$$\frac{\partial}{\partial y}(M_A N_A + M_B N_B)_y = \frac{\partial}{\partial y}(\rho u_y) = \rho \frac{\partial u_y}{\partial y} + (u_y) \frac{\partial \rho}{\partial y}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(M_A N_A + M_B N_B)_z = \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z) = \rho \frac{\partial u_z}{\partial z} + (u_z) \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

و در نتیجه:

$$\rho \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + u_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + u_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + u_z \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial \theta} = 0$$

معادله فوق معادله پیوستگی برای کل مواد است. در حالتی که جرم ویژه محلول ثابت باشد خواهیم

داشت :

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$

برای یافتن معادله پیوستگی جزء A می توان نوشت:

$$M_A \cdot N_{Ax} = u_x P_A + M_A J_{Ax}$$

$$M_A \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} = u_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + \rho_A \frac{\partial u_x}{\partial x} + M_A \frac{\partial J_{Ax}}{\partial x} = u_x \frac{\partial P_A}{\partial x} + P_A \frac{\partial u_x}{\partial x} - M_A D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

که اگر این مقادیر را در معادله ** جایگزین کنیم خواهیم داشت:

$$u_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + u_y \frac{\partial \rho_A}{\partial y} + u_z \frac{\partial \rho_A}{\partial z} + \rho_A \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) - M_A D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + \frac{\partial \rho_A}{\partial \theta} = M_A R_A$$

معادله پیوستگی

پس از تقسیم طرفین بر M_A خواهیم داشت:

$$\frac{\rho_A}{M_A} = C_A \rightarrow u_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + u_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial \theta} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A$$

در حالت خاصی که سرعت برابر صفر باشد و واکنش شیمیایی نیز نداشته باشد:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \theta} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = D_{AB} \nabla^2 C_A$$

این معادله اکثراً در مورد انتقال جرم در جامدات به کار می رود ولی در بعضی حالات خاص برای محاسبه انتقال جرم در سیالات نیز قابل استفاده است.

انتقال جرم در حالت پایدار و در حالت ساکن

اگر سیستم انتقال جرم را دو جزئی فرض نماییم ، سیستم پایدار، انتقال جرم تنها در جهت Z و D_{AB} ثابت می باشد.

$$N_{AZ} = J_{AZ} + x_A \sum N_z$$

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \& \quad X_A = \frac{C_A}{C} \quad \& \quad \sum N_z = N_{AZ} + N_{BZ}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{C_A}{C} (N_{AZ} + N_{BZ}) \Rightarrow$$

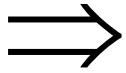
$$N_{AZ} - \frac{C_A}{C} (N_{AZ} + N_{BZ}) = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Rightarrow$$

$$\int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{N_{AZ} - \frac{C_A}{C}(N_{AZ} + N_{BZ})} = \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{dZ}{D_{AB}} \quad \int \frac{dx}{a+bx} = \frac{1}{b} \ln[a+bx] + c \Rightarrow$$

$$\left[-\frac{C}{N_{AZ} + N_{BZ}} \ln \left[N_{AZ} - \frac{C_A}{C}(N_{AZ} + N_{BZ}) \right] \right]_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} = \left[-\frac{1}{D_{AB}} (Z_2 - Z_1) \right] \Rightarrow$$

$$1 = \frac{1}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{C \cdot D_{AB}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{N_{AZ} - \frac{C_{A_2}}{C}(N_{AZ} + N_{BZ})}{N_{AZ} - \frac{C_{A_1}}{C}(N_{AZ} + N_{BZ})} \right] \Rightarrow$$

$$1 = \frac{1}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{C \cdot D_{AB}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A_2}}{C}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A_1}}{C}} \right] \Rightarrow$$



طرفین رابطه را در N_{AZ} ضرب
میکنیم



رابطه کلی انتقال جرم :

$$N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{C^* D_{AB}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A2}}{C}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A1}}{C}} \right]$$

رابطه کلی انتقال جرم را برای گازها و مایعات می توان بصورت زیر نمایش داد :

الف) تعمیم روابط انتقال جرم برای گازها

برای گازها :

$$\frac{C_A}{C} = \frac{P_A}{P} = y_i \quad C_A = \frac{P_A}{RT} \quad C = \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{P^* D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{P_{A2}}{P}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{P_{A1}}{P}} \right]$$

ب) تعمیم روابط انتقال جرم برای مایعات

برای مایعات :

$$\frac{C_A}{C} = x_i$$

$$C_A = \frac{\rho_A}{M}$$

$$C = \frac{\rho}{M}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{D_{AB} * \left(\frac{\rho}{M}\right)_{ave}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - X_{A_2}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - X_{A_1}} \right]$$

حالات خاص :

(1) نفوذ از میان یک لایه ساکن

در این حالات جزء A از میان جزء ساکن B نفوذ می کند ، یعنی $N_{BZ}=0$ که در این صورت :

$$N_{BZ} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + \cancel{N_{BZ}}} = 1$$

0 ←

پس خواهیم داشت :

$$N_{AZ} = \frac{C * D_{AB}}{Z} \ln \left[\frac{1 - \frac{C_{A2}}{C}}{1 - \frac{C_{A1}}{C}} \right]$$

براي گازها :

$$N_{AZ} = \frac{P * D_{AB}}{RT (Z_2 - Z_1)} \ln \left[\frac{1 - y_{A_2}}{1 - y_{A_1}} \right]$$

براي مايعات :

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} * \left(\frac{\rho}{M} \right)_{ave}}{Z} \ln \left[\frac{1 - x_{A_2}}{1 - x_{A_1}} \right]$$

همچنین برای گازها می توان نوشت :

$$\begin{cases} P_t = P_{A_1} + P_{B_1} \\ P_t = P_{A_2} + P_{B_2} \end{cases} \Rightarrow P_{A_1} + P_{B_1} = P_{A_2} + P_{B_2} \Rightarrow P_{A_1} - P_{A_2} = P_{B_2} - P_{B_1} \Rightarrow \frac{P_{A_1} - P_{A_2}}{P_{B_2} - P_{B_1}} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{P_{B_2} - P_{B_1}}{\ln \left(\frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} \right)} = P_{BM} \quad (2) \quad , \quad \frac{C_A}{C} = \frac{P_A}{P}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{1 - \frac{P_{A_2}}{P_t}}{1 - \frac{P_{A_1}}{P_t}} \right] \Rightarrow$$

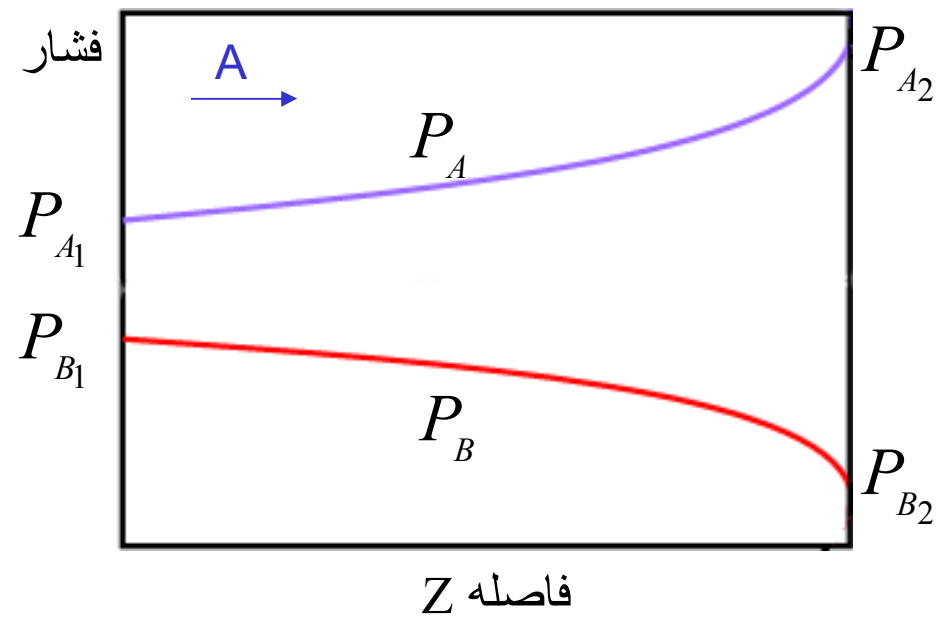
$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{P_t - P_{A_2}}{P_t - P_{A_1}} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} \Rightarrow \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow 1 * N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} * \frac{P_{A_1} - P_{A_2}}{P_{B_2} - P_{B_1}} \Rightarrow \textcircled{2}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RTZ * P_{BM}} (P_{A_1} - P_{A_2})$$

نمودار مربوط به نفوذ جزء A درون جزء B :



2) نفوذ متقابل با شدت مولی معادل در حالت پایا

این حالت اکثراً در عملیات تقطیر مشاهده می شود. در این حالت $N_A = -N_B$ و از معادله کلی قبل نمی توان استفاده نمود.

$$N_{AZ} = J_{AZ} + \frac{C_A}{C} \sum N_Z$$

$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{d_{CA}}{dz} + x_A (N_A + N_B)$$

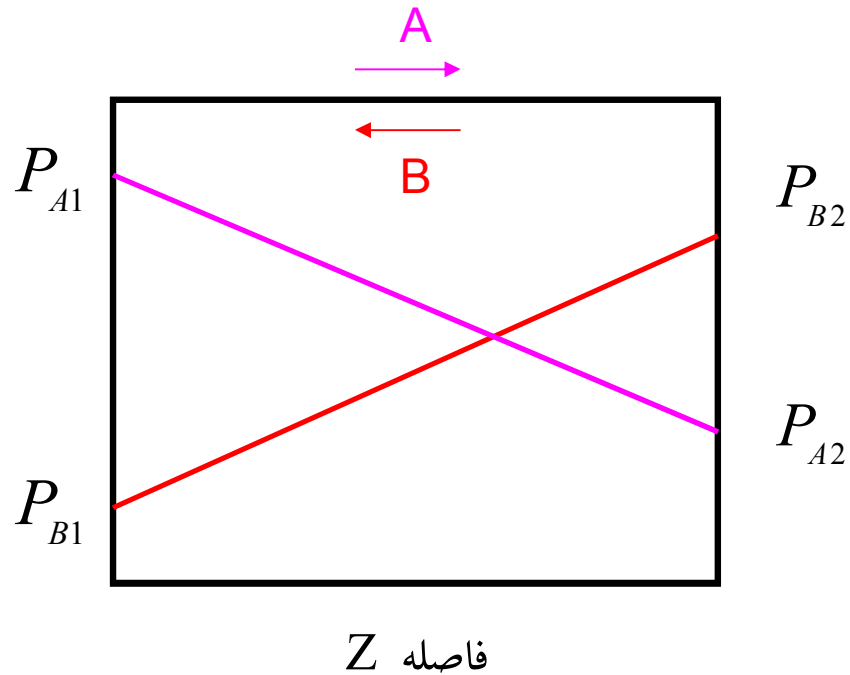
$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{d_{CA}}{dz} \longrightarrow N_{AZ} = \frac{D_{AB}}{RTZ} (p_{A1} - p_{A2})$$

برای گازها:

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} \cdot p}{RTZ} \left(\frac{p_{A1}}{p} - \frac{p_{A2}}{p} \right) = \frac{D_{AB} \cdot p}{RTZ} (y_{A1} - y_{A2})$$

برای مایعات:

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} \cdot \left(\frac{\rho}{m}\right)_{av}}{Z} (x_{A1} - x_{A2})$$



نمودار مربوط به نفوذ متقابل با شدت مولی مساوی :

مثال: شدت نفوذ اسید استیک (A) را در درجه حرارت 17°C در لایه ساکنی از آب (B) به ضخامت 1/0 cm پیدا کنید . غلظت اسید استیک را در دو طرف لایه ساکن 9 و 3 درصد وزنی فرض کنید .

ضریب نفوذ اسید موجود $0.95 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ است

$$Z=0.1 \text{ cm}$$

$$M_B=M_{\text{H}_2\text{O}}=18.02$$

$$M_A=M_{\text{CH}_3\text{COOH}}=60.03$$

$$\rho_{9\%} = 1.012 \frac{\text{gr}}{\text{cc}}$$

$$\rho_{3\%} = 1.0032 \frac{\text{gr}}{\text{cc}}$$

$$x_A = \frac{C_A}{C}$$

$$C = C_A + C_B$$

$$x_{A_1} = \frac{0.09 / 60.03}{\frac{0.09}{60.03} + \frac{0.91}{18.02}} = 0.0288 \longrightarrow x_{B_1} = 1 - x_{A_1} = 1 - 0.0288 = 0.9712$$

$$x_{A_2} = \frac{0.03 / 60.03}{\frac{0.03}{60.03} + \frac{0.97}{18.02}} = 0.0092 \longrightarrow x_{B_2} = 1 - x_{A_2} = 1 - 0.0092 = 0.9908$$

$$x_{BM} = \frac{x_{B_2} - x_{B_1}}{\ln \frac{x_{B_2}}{x_{B_1}}} = \frac{0.9908 - 0.9712}{\ln \frac{0.9908}{0.9712}} = 0.9810$$

$$C = C_A + C_B = \frac{0.09}{60.03} + \frac{0.91}{18.02} = 0.052$$

$$C = \left(\frac{\rho}{M} \right) \rightarrow M = \frac{\rho}{C} = \frac{1.0032}{0.052} = 19.21 \text{ gr / gmol}$$

$$M_{9\%} = \sum x_i M_{w_i} = (0.0288 \times 60.03) + (1 - 0.0288) \times 18.02 = 19.21$$

$$M_{3\%} = (10.0092 + 60.03) + (1 - 0.0092)18.02 = 18.4$$

$$\left(\frac{\rho}{M}\right)_{ave} = \frac{\left(\frac{\rho}{M}\right)_1 + \left(\frac{\rho}{M}\right)_2}{2} = \frac{\frac{1.0032}{18.4} + \frac{1.012}{19.21}}{2} = 0.0536 \frac{gml}{cm^3}$$

$$x_{BM} = \frac{x_{B_2} - x_{B_1}}{\ln \frac{x_{B_2}}{x_{B_1}}} = \frac{0.9908 - 0.9712}{\ln \frac{0.9908}{0.9712}} = 0.9810$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)_{ave}}{Z \cdot x_{BA}} (x_{A_1} - x_{A_2}) = \frac{0.95 \times 10^{-5}}{(0.1)(0.98)} (0.0536)(0.0288 - 0.0022) = 1.018 \times 10^{-7} \frac{gmol}{cm^2 s}$$

تبدیل ضریب نفوذ مولکولی در گازها

ضریب نفوذ مولکولی ، D ، یک خاصیت فیزیکی است که بستگی به درجه حرارت ، فشار و نوع ماده دارد. در مخلوط های دو جزئی D تابع بسیار ضعیفی از غلظت اجزاء می باشد .

$$\text{دیمانسیون } D_{AB} \longrightarrow \frac{L^2}{\theta}$$

$$(D_{AB} \text{ cm}^2 / \text{sec})(3.87) = D_{AB} \text{ ft}^2 / \text{hr}$$

که در جدول 1-2 ضرایب نفوذ مولکولی آمده است.

رابطه wilke-lee (ویلکی-لی) برای تعیین ضریب نفوذ در مخلوط گازهای غیر قطبی توصیه می شود.

$$D_{AB} = \frac{\left[(0.00107 - 0.000246) \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \right] * T^{\frac{3}{2}} * \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P_t (r_{AB})^2 \left[f(KT / \varepsilon_{AB}) \right]}$$

$$D_{AB} : cm^2 / sec$$

$$T : K$$

$$M_A, M_B \text{ جرم مولکولی}$$

$$r_{AB} = \frac{r_A + r_B}{2}$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}$$

$$\varepsilon_A : \text{انرژی اثر متقابل مولکولی بر حسب J}$$

$$K : \text{ثابت بولتزمن}$$

$f[KT / \varepsilon_{AB}]$: تابع برخورد نفوذ مولکولی

U : حجم مولی مایع در نقطه جوش طبیعی بر حسب $\text{Cm}^2 / \text{gmol}$

$$r = 1.18 v^{1/3}$$

$$\varepsilon / k = 1.2 T_b$$

مثال: ضریب نفوذ بخار اتانول (A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ را در هوا (B) در فشار یک جو و درجه حرارت صفر

درجه سانتیگراد محاسبه کنید.

$$T=273 \text{ K}$$

$$P_t=1 \text{ atm}$$

$$M_A=46.07$$

$$M_B=29$$

$$\text{TABLE 2.2} \longrightarrow (\varepsilon / k)_B = 97.0, r_B = 3.617$$

$$\text{TABLE 2.3} \longrightarrow v_A = 2(14.8) + 6(3.7) + 7.4 = 59.2$$

$$r_A = 1.18 v^{1/3} = 1.18 (59.2)^{1/3} = 4.6$$

$$(\varepsilon / k)_A = 1.21 T_b = 1.21(351.4) = 425$$

$$r_{AB} = \frac{r_A + r_B}{2} = \frac{4.60 + 3.617}{2} = 4.11$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \times \frac{\varepsilon_B}{k}} = \sqrt{425 \times 97.0} = 203$$

$$\frac{KT}{\varepsilon_{AB}} = \frac{273}{203} = 1.345 \xrightarrow{\text{FIG2-5}} f\left(\frac{KT}{\varepsilon_{AB}}\right) = 0.62$$

$$\Rightarrow D_{AB} = \frac{[0.00107 - 0.000246 \sqrt{\frac{1}{46.07} + \frac{1}{29}}] \times 273^{3/2} \times [\sqrt{\frac{1}{46.07} + \frac{1}{29}}]}{(1 \times 4.11^2 \times 0.62)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow D_{AB} = 0.103 \text{ Cm}^2 / \text{sec}$$

تمرین :

بلوري از سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) در مخزن بزرگی که محتوي آب 20°C است سقوط مي کند، شدت حل شدن بلور را در آب بر حسب پوند بر ساعت در واحد سطح بلور محاسبه نماييد.

فرضيات : نفوذ مولکولی از درون لایه ساکنی از آب به ضخامت 10^{-4} فوت که دور بلور را پوشانده انجام می گیرد. در فصل مشترک این لایه و بلور، جز مولی سولفات مس در آب برابر با حلالیت آن یعنی 0.0229 می باشد که جرم ویژه محلولی با این غلظت $74.5 \text{ lb}_m / \text{ft}^3$ است. سطح خارجی این لایه را آب خالص فرا گرفته است.

ضریب نفوذ مولکولی سولفات مس در آب $2.82 \times 10^{-5} \text{ ft}^2/\text{hr}$ است.

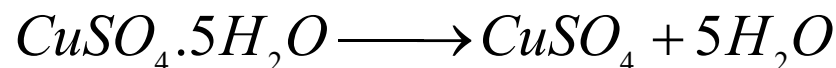
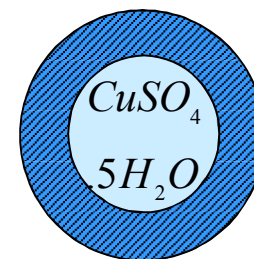
$$x_A = 0.0229$$

$$z = 10^{-4} \text{ ft}$$

$$T = 20^\circ\text{C}$$

$$D_{AB} = 2.82 \times 10^{-5} \text{ ft}^2 / \text{hr}$$

$$\rho = 74.5 \text{ lb}_m / \text{ft}^3$$



$$N_A = \frac{N_A}{\sum_{i=A}^n N_i} \cdot \frac{D_{AB} \cdot C}{Z} \ln \left[\frac{\frac{N_A}{\sum N} - x_{A2}}{\frac{N_A}{\sum N} - x_{A1}} \right]$$

A: $CuSO_4$

B: H_2O

$$\sum N = \frac{1}{6} + \frac{5}{6}$$

$$\frac{NA}{\sum N} = \frac{1/6}{\left[\frac{1}{6} + \frac{5}{6}\right]} = \frac{1}{6}$$

$$\bar{x} = \frac{0.0229 + 0}{2} = 0.01145 \rightarrow \text{چون در نهایت مس مصرف می شود پس باید متوسط گرفت.}$$

$$\bar{M} = 18.02(1 - 0.01145) + 0.01145 * 169.61 = 19.64$$

$$C = \left(\frac{\rho}{M} \right) = \frac{74.5}{19.64} = 3.79 \text{ lbmole} / \text{ft}^3$$

$$N_A = \frac{1}{6} * \frac{2.82 * 10^{-5} * 3.79}{10^{-4}} \ln \left[\frac{\frac{1}{6} - 0}{\frac{1}{6} - 0.0229} \right] = 0.0263 \text{ lb}_{mole} / \text{ft}^2 \cdot \text{hr}$$

تعیین ضریب نفوذ مولکولی در مایعات

ابعاد ضریب نفوذ در مایعات ، همانند ضریب نفوذ در گازها L^2/θ می باشد. ولی بر عکس گازها ، ضریب نفوذ در مایعات تابع غلظت اجزا می باشد. ضریب نفوذ با استفاده از روابط تجربی بدست می آید برای محلول های رقیق و غیر الکترولیت استفاده از رابطه ویکیلی و چنگ (wikle & chang) توصیه می شود.

$$D_{AB} = \frac{7.4 * 10^{-8} (\Phi M_B)^{0.5} T}{\mu' \nu_A^{0.6}} \quad cm^2 / sec$$

$$\mu' : cp$$

$$T : K$$

$$\Phi : \text{Association Factor} \quad \Phi_{H_2O} = 2.6$$

$$\nu_A : Cm^3 / gmol : Cm^3/gmol \text{ حجم مولکولی جزء حل شده بر حسب}$$

در حالتی که یک ماده الکترولیت در آب حل شده باشد ، شدت نفوذ آنها برابر با شدت نفوذ یونهای آن الکترولیت است .

مثال: ضریب نفوذ مانیتول $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ را در محلول رقیق آن در آب در درجه حرارت 20°C محاسبه نموده و جواب را با مقدار تجربی $0.56 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Sec}$ مقایسه نمایید.

$$\nu_A = 14.8 * 6 + 3.7 * 14 + 7.4 * 6 = 181$$

$$D_{AB} = \frac{7.4 * 10^{-8} [2.6(18.02)]^{0.5} (293)}{1.005 * 185^{0.6}} = 0.644 * 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

تغییرات درجه حرارت و غلظت ماده حل شونده

$$\frac{(D_{AB})_1}{(D_{AB})_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad \text{در مورد گازها} \quad D_{AB} \approx (0.5-6.25) * 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$\frac{(D_{AB})_1}{(D_{AB})_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad \text{در مورد مایعات} \quad D_{AB} \approx () * 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$T^{\frac{3}{2}} \approx 1.2T$$

ضریب نفوذ در حالت پایا در مخلوطهای چند جزئی

نفوذ در مخلوط های چند جزئی را می توان با استفاده از یک ضریب نفوذ موثر محاسبه کرد. ضریب نفوذ موثر را می توان به ضرایب نفوذ در هر یک از اجزای دیگر ربط داد. رابطه ضرایب نفوذ دو جزئی به قرار زیر است :

$$\frac{1}{D_{AM}} = \frac{\sum_{i=A}^n \frac{1}{D_{Ai}} (y_i N_A - y_A N_i)}{N_A - y_A \sum_{i=A}^n N_i}$$

در این رابطه D_{Ai} نشان دهنده ضرایب نفوذ دو جزئی ، جزء A در جزء i است . D_{Am} بستگی به جزء مولی اجزای مختلف دارد.

رابطه ای برای نفوذ یک جزء در سایر اجزاء (حالت خاص)

حالت ویژه ای که در برخی از موارد پیش می آید این است که در یک مخلوط چند جزئی فقط جزء A نفوذ می کند ، که در این حالت تمام N ها به استثناء NA صفر است .

$$D_{AM} = \frac{1 - y_A}{\sum_{i=A}^n \frac{y_i}{D_{Ai}}} = \frac{1}{\sum_{i=B}^n \frac{y'_i}{D_{Ai}}}$$

در این معادله $\dot{Y}_i$ ، جزء مولی i در مقایسه با اجزای بدون A می باشد.

مثال : اکسیژن (A) ، تحت شرایط پایا از درون مخلوط متان (B) و هیدروژن (C) به نسبت حجمی 2 بر 1 نفوذ می کند. شدت نفوذ اکسیژن را از میان این لایه ساکن بدست آورید. فشار کل اتمسفر و درجه حرارت 0°C است. مسیر نفوذ بین دو صفحه ای است که 0.2 cm از یکدیگر فاصله دارند. فشار جزئی اکسیژن در ورودی دو صفحه مزبور به ترتیب برابر 100 و 50 میلی متر جیوه است. ضریب نفوذ اکسیژن در هیدروژن $0.69\text{ cm}^2/\text{Sec}$ و ضریب نفوذ اکسیژن در متان $0.184\text{ cm}^2/\text{Sec}$ است

$$y'_B = \frac{2}{2+1} = 0.667 \qquad y'_C = \frac{1}{2+1} = 0.333$$

$$D_{AB} = \frac{1}{\sum_{i=B}^n \frac{y'_i}{D_{Ai}}} = \frac{1}{\frac{y'_B}{D_{AB}} + \frac{y'_C}{D_{AC}}} = \frac{1}{\frac{0.667}{0.184} + \frac{0.333}{0.69}} = 0.244$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{Am} P_t}{RTZ} \ln \left[\frac{P_t - P_{A2}}{P_t - P_{A1}} \right]$$

$$N_{AZ} = \frac{0.244 \frac{\text{cm}}{\text{Sec}} \times 1 \text{ atm}}{82.06 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{gmol} \cdot \text{K}} \times (273 \text{ K})(0.2 \text{ cm})} \ln \left[\frac{760 - 50}{760 - 100} \right]$$

$\Rightarrow$

$$N_{AZ} = 3.97 \times 10^{-6} \frac{\text{gmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$$

تشابه بین پدیده ها انتقال جرم ، حرارت ، مومنتوم

این پدیده ها با یکدیگر ارتباط بسیار نزدیک دارند

$$\tau = -\mu \frac{du}{dz} = \frac{-\mu}{\rho} \frac{d(\rho \cdot u)}{dz} = -\nu \frac{d(\rho \cdot u)}{dz} \quad \nu: \left[\frac{L^2}{\theta} \right]$$

τ : Shear Stress

$$q = -K \frac{dT}{dz} = \frac{-K}{\rho \cdot C_p} \frac{d(\rho \cdot C_p \cdot T)}{dz} = -\alpha \frac{d(\rho \cdot C_p \cdot T)}{dz} \quad \alpha: \left[\frac{L^2}{\theta} \right]$$

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad D_{AB}: \left[\frac{L^2}{\theta} \right]$$

در فشارهای بالا تشابه بین پدیده ها از بین می رود.

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu}{K}$$

عدد پرنتل (Prandtl Number) :

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

عدد اشمیت (Schmidt Number) :

$$\text{Le} = \frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} = \frac{\mu / \rho D}{C_p \mu / K} = \frac{K / \rho C_p}{D} = \frac{\alpha}{D} \quad \text{عدد لوییس (Lewis Number) :}$$

عدد لوییس بیان کننده نسبت ضریب نفوذ مولکولی حرارتی به ضریب نفوذ مولکولی جرم است.