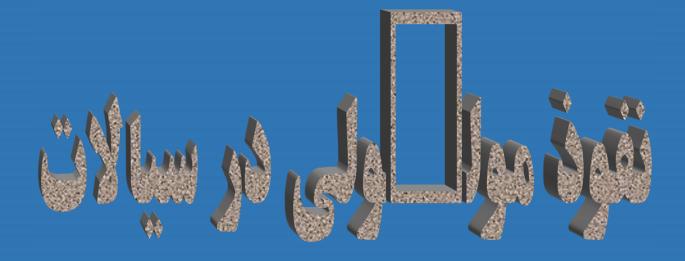
فصل دوم





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 ومقدار سرعت این مولکول تغییر پیدا می نماید. مقدار متوسط فوانده 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 از دیاد 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 5ft طوری قرار می دهیم که هیچگونه حرکت یا اختلالی در لایه پایین بوجود نیاورد. بر اثرنفوذ 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 مثلا 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 28سال زمان لازم است.



ولی با قرار دادن یک همزن که با سرعت con 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 میگردد 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 میگردد. مثلاً لایه ای از مخلوط آمونیاک و هوا در تماس با لایه ای از اب قرار گیرد ، در اثر نفوذ مولکولی آمونیا ک بین دو فاز سر انجام حالت تعادل ایجاد می گردد و درنتیجه آن عمل نفوذ متوقف



می شود. در این حالت غلظت هر جز مثلا 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 فازهوا 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 مولكولي



هرگاه در محلولی غلظت اجزا یکنواخت نباشد ، نفوذ مولکولی موجب می گردد که تغییرات تدریجی در غلظت اجزا ایجاد شود و سر انجام 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 یا فته 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 ، مثلا اگر مبنای مقایسه نقطه ثابتی در فضا باشد ، و شار هر جز نسبت به آن نقطه تعیین میگردد. 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 .



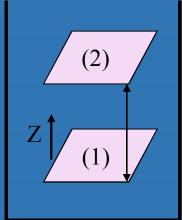
شار J برای هر جز بیشتر تابع ویژگی های آن می باشد و یک مقدار نسبی را معین می سازد. برای یک ماهیگیر سرعت حرکت ماهی در جهت مخالف جریان آب (معادل J) نسبت به قبلاب ماهی گیری (نقطه ای ثابت در آب) اهمیت دارد ، در حالی که سرعت ماهی نسبت به جریان آب معادل J) معرف قدرت شنا گری ماهی است.



(Fick's Law) قانون اول فیک



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



$$-rac{dC_{_A}}{dz}$$
: گرادیان غلظت بین دو سطح

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

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

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



: D_{AB} (Diffusivity)

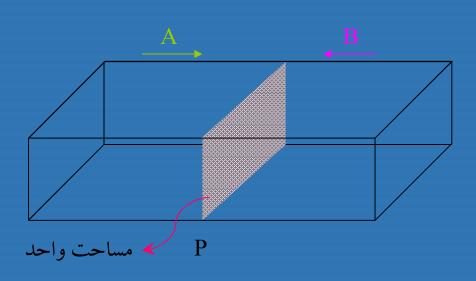
مطابق تعریف ضریب نفوذ جزء A در مخلوط A و B می باشد که برابر با نسبت شار مـولی آن جـزء (J_A) بر گرادیان غلظت می باشد.

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

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

B فریب نفوذ D_{AB} یک خاصیت فیزیکی بوده است که معرف تحرک مولکولی جزء Aدر جزء D_{AB} 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 A بیشتر از غلظت A در سمت راست این صفحه است در حالی که غلظت جزء A در سمت راست صفحه بیشتر از غلظت جزء A در سمت راست صفحه بیشتر از غلظت جزء A

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 B می نامیم.اگر صفحه B 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:

$$N_{A} = \frac{u_{A} \rho_{A}}{M_{A}} = u_{A} \cdot C_{A}$$
 $N_{B} = \frac{u_{B} \rho_{B}}{M_{B}} = u_{B} \cdot C_{B}$

و C_{B} غلظت های مولی اجزا می باشد.

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

$$u_{m} = \frac{u_{A} \cdot C_{A} + u_{B} \cdot C_{B}}{C} = \frac{N_{A} + N_{B}}{C}$$
 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 P بزرگتر است و این اختلاف برابر با مقداری از جزء P است که با سرعت انتقال می یابد.

$$N_A = u_m C_A + J_A$$

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

$$N_{B} = (N_{A} + N_{B}) \frac{C_{B}}{C} - D_{BA} \frac{d_{CB}}{dz}$$



چنانچه این دو معادله را با یکدیگر جمع کنیم:

$$N_{A} + N_{B} = (N_{A} + N_{B}) \frac{C_{A}}{C} - D_{AB} \frac{d_{C_{A}}}{dz} + (N_{A} + N_{B}) \frac{C_{B}}{C} - D_{BA} \frac{d_{C_{B}}}{dz}$$

$$N_{A} + N_{B} = \left[(N_{A} + N_{B}) \left(\frac{C_{A} + C_{B}}{C} \right) \right] - D_{AB} \frac{d_{C_{A}}}{dz} - D_{BA} \frac{d_{C_{B}}}{dz}$$

$$\frac{C}{C}$$

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



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:ناشي از نفوذ مولكولي

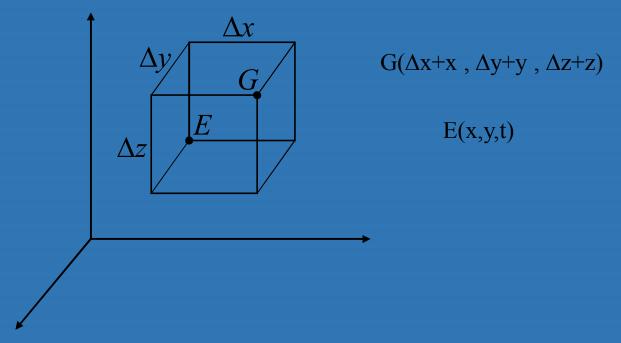
ب:ناشی از حرکت سیال یا Bulk Flow

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



معادله پیوستگی





(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:

در واحد زمان A شدت جرمی تولید جزء : $M_A.R_A$. Δx Δy Δz



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

$$\dot{M} = N \cdot A \cdot Mw \implies$$

$$\mathbf{X}$$
 شدت خروج در جهت : $(N_{AX})_{x+\Delta x} \Delta y.\Delta z.M_{A}$

$$\mathbf{y}$$
 شدت ورود در جهت : $N_{AV}.\Delta x.\Delta z.M_{A}$

$${\sf y}$$
 نهدت خروج در جهت : $(N_{{}_{A\,y}})_{{}_{y+\Delta y}}.\Delta x.\Delta z.M_{{}_{A}}$

$$z$$
 شدت ورود در جهت : N_{AZ} . Δx . Δy . M_{AZ}

$${\sf Z}$$
 شدت خروج در جهت : $(N_{{\sf AZ}})_{{\sf Z}+\Delta{\sf Z}}.\Delta{\sf X}.\Delta{\sf Y}.M_{{\sf AZ}}$



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

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

$$M_{A} \{ [(N_{AX})_{X+\Delta X} - (N_{AX})] \Delta y. \Delta z + [(N_{Ay})_{y+\Delta y} - (N_{Ay})] \Delta x. \Delta z + [(N_{AZ})_{Z+\Delta Z} - (N_{AZ})] \Delta x. \Delta y \}$$

$$+ \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_A}{\partial \theta} = M_A R_A \Delta x \Delta y \Delta z$$

اگر معادله فوق را بر Δx . Δy . Δx تقسیم کرده حد آن را برای حالتی که Δx و Δx 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 ${f B}$ می توان نوشت:

$$M_{B}\left(\frac{\partial N_{AX}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z}\right) + \frac{\partial \rho_{B}}{\partial \theta} = M_{B}R_{B}$$



و از جمع جبری دو معادله بالا می توان نوشت:

$$\frac{\partial (M_{A}N_{A} + M_{B}N_{B})x}{\partial x} + \frac{\partial (M_{A}N_{A} + M_{B}N_{B})y}{\partial y} + \frac{\partial (MANA + MBNB)z}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial \theta} = 0$$

توجه:

$$M_A R_A = -M_B R_B$$

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

$$M_{A}N_{Ax} = u_{x}\rho_{A} + M_{A}J_{Ax}$$

ا 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 همين 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:

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

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

$$\frac{\partial u_{x}}{\partial x} + \frac{\partial u_{y}}{\partial y} + \frac{\partial u_{z}}{\partial z} = 0$$



$$M_{A}.N_{Ax} = u_{x}P_{A} + M_{A}J_{Ax}$$

برای یافتن معادله پیوستگی جزء A می توان نوشت:

$$M_{A} \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} = u_{x} \frac{\partial \rho_{A}}{\partial x} + \rho_{A} \frac{\partial u_{x}}{\partial x} + M_{A} \frac{\partial J_{Ax}}{\partial x} = u_{x} \frac{\partial P_{A}}{\partial x} + P_{A} \frac{\partial u_{x}}{\partial x} - M_{A} D_{AB} \frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial x^{2}}$$

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

$$u_{x}\frac{\partial\rho_{A}}{\partial x}+u_{y}\frac{\partial\rho_{A}}{\partial y}+u_{z}\frac{\partial\rho_{A}}{\partial z}+\rho_{A}(\frac{\partial u_{x}}{\partial x}+\frac{\partial u_{y}}{\partial y}+\frac{\partial u_{z}}{\partial z})-M_{A}D_{AB}(\frac{\partial^{2}C_{A}}{\partial x^{2}}+\frac{\partial^{2}C_{A}}{\partial y^{2}}+\frac{\partial^{2}C_{A}}{\partial z^{2}})+\frac{\partial\rho_{A}}{\partial\theta}=M_{A}R_{A}$$

معادله پیوستگی

پس از تقسیم طرفین بر $M_{
m A}$ خواهیم داشت:

$$\frac{\partial^{2} A}{\partial x^{A}} = C_{A} \longrightarrow u_{x} \frac{\partial C_{A}}{\partial x} + u_{y} \frac{\partial C_{A}}{\partial y} + u_{z} \frac{\partial C_{A}}{\partial z} + \frac{\partial C_{A}}{\partial \theta} = D_{AB} \left(\frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} C_{A}}{\partial z^{2}} \right) + R_{A}$$



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 اکثرا در مورد انتقال جرم در جامدات به کار می رود ولی دربعضی حالات خاص برای محاسبه انتقال جرم در سیالات نیز قابل استفاده است.

