

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.

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

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

$$T : k$$

$$M_A, M_B \text{ جرم مولکولی}$$

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

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

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

$$K : \text{ثابت بولتزمن}$$

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

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.

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

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

$$M_A=46.07$$

$$M_B=29$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

تمرین :

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

فرضیات: 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 $2.82 * 10^{-5} \text{ ft}^2/\text{hr}$ است.

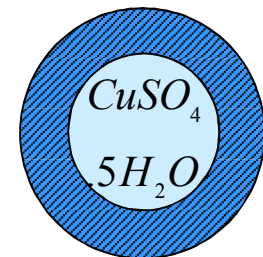
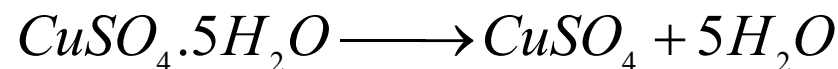
$$x_A = 0.0229$$

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

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

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

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



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

A: $CuSO_4$

B: H_2O

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

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

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

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

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

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

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.

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

$$\mu' : cp \qquad T : K$$

$$\Phi \text{ (Association Factor) ضریب تجمع مولکولی حلال} \qquad \Phi_{H_2O} = 2.6$$

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

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.

$$v_A = 14.8 * 6 + 3.7 * 14 + 7.4 * 6 = 181$$

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

تغییرات درجه حرارت و غلظت ماده حل شونده

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

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

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

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 cm²/Sec و ضریب نفوذ اکسیژن در متان 0.184 cm²/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 فشار های 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) :

$$\text{Le} = \frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} = \frac{\mu / \rho D}{C_p \mu / K} = \frac{K / \rho C_p}{D} = \frac{\alpha}{D}$$

عدد لوییس (Lewis Number) :

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