

Title: Advanced Mass Transfer

Text Book :

Diffusion Mass Transfer

by: Skelland

References:

- Transport Phenomena** by: Bird
Element of Transport Phenomena
by: Leighton &
Sisson
Chemical Engineering Vol.1
by: Colson
- Richardson**
Heat and Mass Transfer
by: Eckert &
- Dracke**
Analysis of Heat & Mass Transfer
by: Eckert &
- Dracke**
Mass Transfer by: Kays

Points:

Homework	10%
Midterm	40%
Project	15%
Final	35%

Total	100%

چند تعریف از غلظت:

غلظت جرمی = جرم جزء مورد نظر در
واحد حجم مخلوط یا محلول

غلظت مولی = تعداد مول جزء مورد نظر
در واحد حجم مخلوط یا محلول

جزء جرمی = نسبت جرم جزء مورد نظر به
کل جرم مخلوط یا محلول

جزء مولی = نسبت تعداد مول جزء مورد
نظر به کل مول مخلوط یا محلول

علامات مورد استفاده جهت نمایش غلظت های
فوق در مورد جزء (i) به شرح زیر می باشند

غلظت	غلظت	جزء	جزء
جرمی	جرمی	مولی	جرمی
ρ_i	C_i	x_i	ω_i

بین انواع تعریف غلظت روابط زیر و همچنین
روابط ارائه شده در جدول ۱ برقرار میباشد

$$c_i = \frac{\rho_i}{M_i} \leftrightarrow \omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} \leftrightarrow x_i = \frac{c_i}{c} \quad 1$$

در مخلوطی که نفوذ مولکولی در آن صورت می گیرد ذرات مختلف دارای سرعت مختلف می باشند

در چنین شرایطی اگر n ذره در مخلوط موجود باشند، سرعت متوسط جرمی از رابطه زیر به دست می آید

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\rho} \quad 2$$

همچنین سرعت متوسط مولی از رابطه زیر به دست می آید

$$v^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{c}$$

3

از روابط فوق نتیجه می‌شود که Cv^* شدت کلی عبور مولها از واحد سطح عمود بر بردار v^* می‌باشد و ρv شدت کلی عبور جرم از واحد سطح عمود بر بردار v خواهد بود. بطوری که ملاحظه می‌شود، این شدتها توسط یک ناظر در خارج سیستم احساس و اندازه گیری می‌شود

مثلا v همان سرعتی است که توسط لوله پیتوت (pitot tube) اندازه گیری میشود. گاهی سرعت متوسط دیگری نیز با تعریف زیر و بعنوان سرعت متوسط حجمی بکار میرود

$$v^{\bullet} = \sum_{i=1}^n \rho_i v_i \left(\frac{\bar{V}_i}{M_i} \right) = \sum_{i=1}^n C_i v_i \bar{V}_i \quad 4$$

در اینجا n ، تعداد ذرات، حجم مولی جزئی i است، M_i جرم مولکولی و v_i سرعت ماده i می باشد. در مبحث نفوذ می بینیم که نیروی محرکه غلظت با تعریف خاصی از سرعت که همانا سرعت i نسبت به سرعت متوسط مواد می باشد، تناسب دارد

سرعت نسبی جزء i نسبت به سرعت

$$v_i - v = \text{متوسط جرمی}$$

سرعت نسبی جزء i نسبت به سرعت

$$v_i - v^* = \text{متوسط مولی}$$

خلاصه ای از تعاریف سرعت در جدول شماره یک آورده شده است

TABLE 16.1-1
NOTATION FOR CONCENTRATIONS IN BINARY SYSTEMS

Basic definitions	$\rho = \rho_A + \rho_B = \text{mass density of solution (g/cm}^3\text{)}$ (A)	
	$\rho_A = c_A M_A = \text{mass concentration of } A \text{ (g of } A\text{/cm}^3 \text{ of solution)}$ (B)	
	$\omega_A = \frac{\rho_A}{\rho} = \text{mass fraction of } A$ (C)	
	$c = c_A + c_B = \text{molar density of solution (g-moles/cm}^3\text{)}$ (D)	
	$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} = \text{molar concentration of } A \text{ (g-moles of } A\text{/cm}^3 \text{ of solution)}$ (E)	
	$x_A = \frac{c_A}{c} = \text{mole fraction of } A$ (F)	
	$M = \frac{\rho}{c} = \text{number-mean molecular weight of mixture}$ (G)	
Additional relations, for reference only	$x_A + x_B = 1$ (H)	$\omega_A + \omega_B = 1$ (I)
	$x_A M_A + x_B M_B = M$ (J)	$\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} = \frac{1}{M}$ (K)
	$x_A = \frac{\frac{\omega_A}{M_A}}{\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B}}$ (L)	$\omega_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$ (M)
	$dx_A = \frac{d\omega_A}{M_A M_B \left(\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} \right)^2}$ (N)	$d\omega_A = \frac{M_A M_B dx_A}{(x_A M_A + x_B M_B)^2}$ (O)

TABLE 16.1-2
NOTATION FOR VELOCITIES IN BINARY SYSTEMS

Basic definitions	$v_A = \text{velocity of species } A \text{ relative to stationary coordinates}$ (A)
	$v_A - v = \text{diffusion velocity of species } A \text{ relative to } v$ (B)
	$v_A - v^* = \text{diffusion velocity of species } A \text{ relative to } v^*$ (C)
	$v = \text{mass average velocity} = (1/\rho)(\rho_A v_A + \rho_B v_B) = \omega_A v_A + \omega_B v_B$ (D)
	$v^* = \text{molar average velocity} = (1/c)(c_A v_A + c_B v_B) = x_A v_A + x_B v_B$ (E)
Additional relations	$v - v^* = \omega_A(v_A - v^*) + \omega_B(v_B - v^*)$ (F)
	$v^* - v = x_A(v_A - v) + x_B(v_B - v)$ (G)

TABLE 16.1-3
MASS AND MOLAR FLUXES IN BINARY SYSTEMS

	Quantity	With Respect to Stationary Axes	With Respect to v	With Respect to v^*
Basic definitions	Velocity of species A (cm sec^{-1})	v_A (A)	$v_A - v$ (B)	$v_A - v^*$ (C)
	Mass flux of species A ($\text{g cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)	$n_A = \rho_A v_A$ (D)	$j_A = \rho_A (v_A - v)$ (E)	$j_A^* = \rho_A (v_A - v^*)$ (F)
	Molar flux of species A ($\text{g-moles cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)	$N_A = c_A v_A$ (G)	$J_A = c_A (v_A - v)$ (H)	$J_A^* = c_A (v_A - v^*)$ (I)
Relations among the fluxes, for reference only	Sum of mass fluxes ($\text{g cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)	$n_A + n_B = \rho v$ (J)	$j_A + j_B = 0$ (K)	$j_A^* + j_B^* = \rho (v - v^*)$ (L)
	Sum of molar fluxes ($\text{g-moles cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)	$N_A + N_B = c v^*$ (M)	$J_A + J_B = c (v^* - v)$ (N)	$J_A^* + J_B^* = 0$ (O)
Relations among the fluxes, for reference only	Fluxes in terms of n_A and n_B	$N_A = \frac{n_A}{M_A}$ (P)	$j_A = n_A - \omega_A (n_A + n_B)$ (Q)	$j_A^* = n_A - x_A \left(n_A + \frac{M_A}{M_B} n_B \right)$ (R)
	Fluxes in terms of N_A and N_B	$n_A = N_A M_A$ (S)	$J_A = N_A - \omega_A \left(N_A + \frac{M_B}{M_A} N_B \right)$ (T)	$J_A^* = N_A - x_A (N_A + N_B)$ (U)
	Fluxes in terms of j_A and v	$n_A = j_A + \rho_A v$ (V)	$J_A = \frac{j_A}{M_A}$ (W)	$j_A^* = \frac{M}{M_B} j_A$ (X)
	Fluxes in terms of J_A^* and v^*	$N_A = J_A^* + c_A v^*$ (Y)	$J_A = \frac{M_B}{M} J_A^*$ (Z)	$j_A^* = J_A^* M_A$ (AA)

شدت جرمی و مولی

از نظر ناظری که خارج از سیستم قرار دارد شدت جرمی و مولی عبور ماده i برابر است با:

شدت عبور جرم i از واحد سطح عمود بر v_i در واحد زمان

$$n_i = \rho_i v_i$$

و شدت عبور مول i از واحد سطح عمود
بر v_i در واحد زمان

$$N_i = C_i v_i$$

از نظر ناظری که همراه با سیستم با سرعت v حرکت میکند شدت جرمی و مولی عبور ماده i برابر است با:

شدت عبور جرم i از واحد سطح عمود بر v_i در واحد زمان

$$\dot{i}_i = \rho_i (v_i - v)$$

شدت عبور مول i از واحد سطح عمود
بر v_i در واحد زمان

$$I_i = C_i(v_i - v)$$

از نظر ناظری که همراه با سیستم با سرعت v^* حرکت میکند شدت جرمی و مولی عبور ماده i برابر است با:

شدت عبور جرم i از واحد سطح عمود بر v_i در واحد زمان

$$j_i = \rho_i (v_i - v^*)$$

شدت عبور مول i از واحد سطح عمود بر
 v_i در واحد زمان

$$J_i = C_i(v_i - v^*)$$

مهمترین این روابط که به سادگی قابل

اثبات است رابطه $N_i = J_i + x_i(N_t)$

میباشد و در این رابطه N_t مجموع

جبری N_i ها است

قانون اول فیک

بر اساس این قانون، شدت مولی نفوذ مولکولی مواد با مشتق مکانی غلظت آنها متناسب است

$$J_A = -cD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} \quad 8$$

$$J_i = -c D_{iM} \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad 6$$

برای سیستمهای دو جزئی روابط فوق بصورت زیر درمی آیند

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad 7$$

$$J_i = -D_{iM} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad 5$$

نفوذ می تواند همزمان در سه جهت صورت گیرد

$$J_i = -D_{iM} \nabla c_i \quad 9$$

$$J_i = -c D_{iM} \nabla x_i \quad 10$$

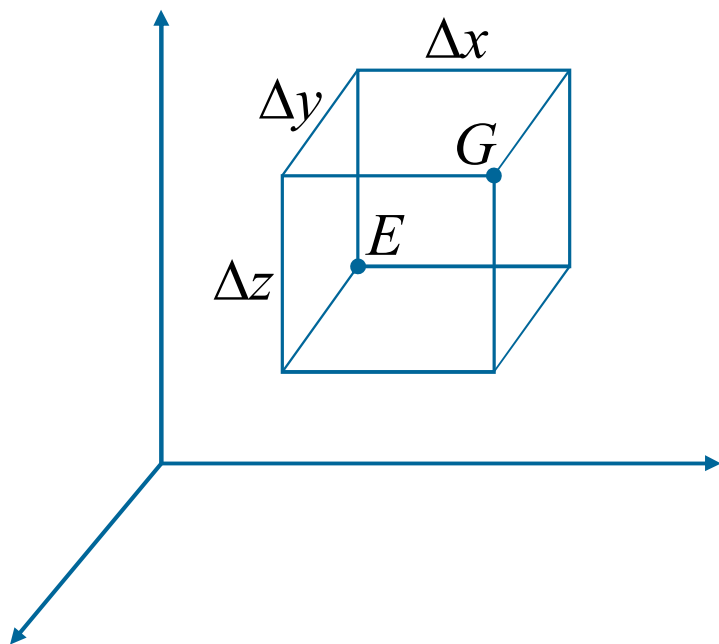
$$J_A = -D_{AB} \nabla c_A \quad 11$$

$$J_A = -c D_{AB} \nabla x_A \quad 12$$

$$\nabla c_i = \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial c_i}{\partial y} + \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad 13$$

نفوذ مولکولی در حالت ناپایدار، قانون دوم فیک

سیستمی را از دو جزء A و B که در آن هیچ‌گونه عامل حرکت جز نفوذ مولکولی وجود ندارد در نظر بگیرید:



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

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

(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:

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

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

$$\dot{\mathbf{m}} = N \cdot A \cdot M w \quad \Rightarrow$$

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

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

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

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

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

Z شدت 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 $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ 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:

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

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

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:

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

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.

معادله پیوستگی در مختصات کارتزین و غیره:

Rectangular :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

Cylindrical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

Spherical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (N_{A\theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A\Phi}}{\partial \Phi} \right) = R_A$$

بسط معادلات پیوستگی در حالت ثابت ماندن ضریب نفوذ مولکولی و دانسیته:

Rectangular :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_x^* \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y^* \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z^* \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = R_A$$
$$+ D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

Cylindrical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r^* \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta^* \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z^* \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = R_A$$
$$+ D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right]$$

Spherical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r^* \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta^* \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\phi^* \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \Phi} \right) = R_A + D_{AB} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right.$$
$$\left. + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \Phi^2} \right]$$

می توان برای انواع شار جرمی در مختصات مختلف استفاده نمود:

$$N_{A,\theta} = J_{A,\theta} + x_A (N_{A,\theta} + N_{B,\theta})$$

$$\text{Or: } N_{A,\theta} = x_A (N_{A,\theta} + N_{B,\theta}) - CD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial \theta}$$

Also:

$$N_{A,r} = J_{A,r} + x_A (N_{A,r} + N_{B,r})$$

$$\text{Or: } N_{A,r} = x_A (N_{A,r} + N_{B,r}) - CD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial r}$$

انتقال جرم پایدار از سطوح کروی

فرض کنید یک شیء کروی با محیط انتقال جرم صورت می دهد یعنی ماده A پس از ترک سطح جامد در گاز B که خود ساکن فرض می شود نفوذ می کند.

شرایط مرزی و معادله اولیه (در غیاب واکنش) به شکل زیر خواهد بود:

$$(@ r = r_s \rightarrow x_A = x_{A,r_s}) \& (@ r = r_o \rightarrow x_A = x_{A,b})$$

Spherical:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r^* \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta^* \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\Phi^* \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \Phi} \right) = R_A + D_{AB} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \Phi^2} \right]$$

پس از اعمال شرایط حاکم بر مسئله و ساده سازی $\rightarrow \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{A,r}) \right) = 0$

$$r^2 N_{A,r} = \text{constant} = r_s^2 N_{A,r_s}$$

$$\text{شدت انتقال جرم از سطح کره} = N_{A,r_s}$$

از آنجا که در این مورد گاز B خود نفوذ نمی کند بنابراین در خواهیم داشت:

$$N_{A,r} = x_A(N_{A,r}) - CD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial r}$$

همچنین با توجه به شرایط پایدار میتوان مشتق نسبی را به مشتق عادی تبدیل نمود

$$N_{A,r} = x_A(N_{A,r}) - CD_{AB} \frac{dx_A}{dr}$$

با جابجایی این رابطه و جاگذاری در معادلات داریم:

$$N_{A,r}(x_A - 1) = CD_{AB} \frac{dx_A}{dr}$$

$$N_{A,r} = \frac{CD_{AB}}{x_A - 1} \frac{dx_A}{dr}$$

$$r^2 N_{A,r} = \frac{CD_{AB}}{x_A - 1} \frac{dx_A}{dr} r^2$$

$$\frac{CD_{AB}}{x_A - 1} \frac{dx_A}{dr} r^2 = N_{A,r_s} r_s$$

با توجه به ثابت بودن طرف دوم معادله فوق از این معادله انتگرال می‌گیریم:

$$\text{SUPPOSE : } \frac{N_{A,r_s} r_s}{CD_{AB}} = k$$

$$\frac{dx_A}{x_A - 1} = \frac{kdr}{r^2}$$

$$\frac{-dx_A}{1 - x_A} = \frac{kdr}{r^2}$$

$$\ln(1 - x_A) = -\frac{k}{r} + c$$

$$\ln(x_B) = -\frac{k}{r} + c$$

$$\ln(x_{B,s}) = -\frac{k}{r_s} + c$$

$$\ln\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right) = -\frac{k}{r} + \frac{k}{r_s}$$

اگر در رابطه فوق شرط مرزی دوم نیز جاگذاری شود:

$$\frac{1}{-\frac{1}{r} + \frac{1}{r_s}} \ln\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right) = \frac{1}{-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_s}} \ln\left(\frac{x_{B,b}}{x_{B,s}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right)^{\frac{1}{-\frac{1}{r} + \frac{1}{r_s}}} = \ln\left(\frac{x_{B,b}}{x_{B,s}}\right)^{\frac{1}{-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_s}}}$$

$$\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right)^{\frac{1}{-\frac{1}{r} + \frac{1}{r_s}}} = \left(\frac{x_{B,b}}{x_{B,s}}\right)^{\frac{1}{-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_s}}}$$

تعیین ضریب نفوذ مولکولی

روابط متعددی جهت تعیین ضریب نفوذ مولکولی در گازها و مایعات ارائه شده است

معادله‌ی Chapman-Enskog یکی از این روابط است:

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{Pr_{AB}^2 f} \quad 28$$

$$D_{AB} = \text{ضریب نفوذ مولکولی بر حسب } \frac{cm^2}{s}$$

$$T = \text{دما بر حسب درجه کلوین}$$

$$P = \text{فشار بر حسب اتمسفر}$$

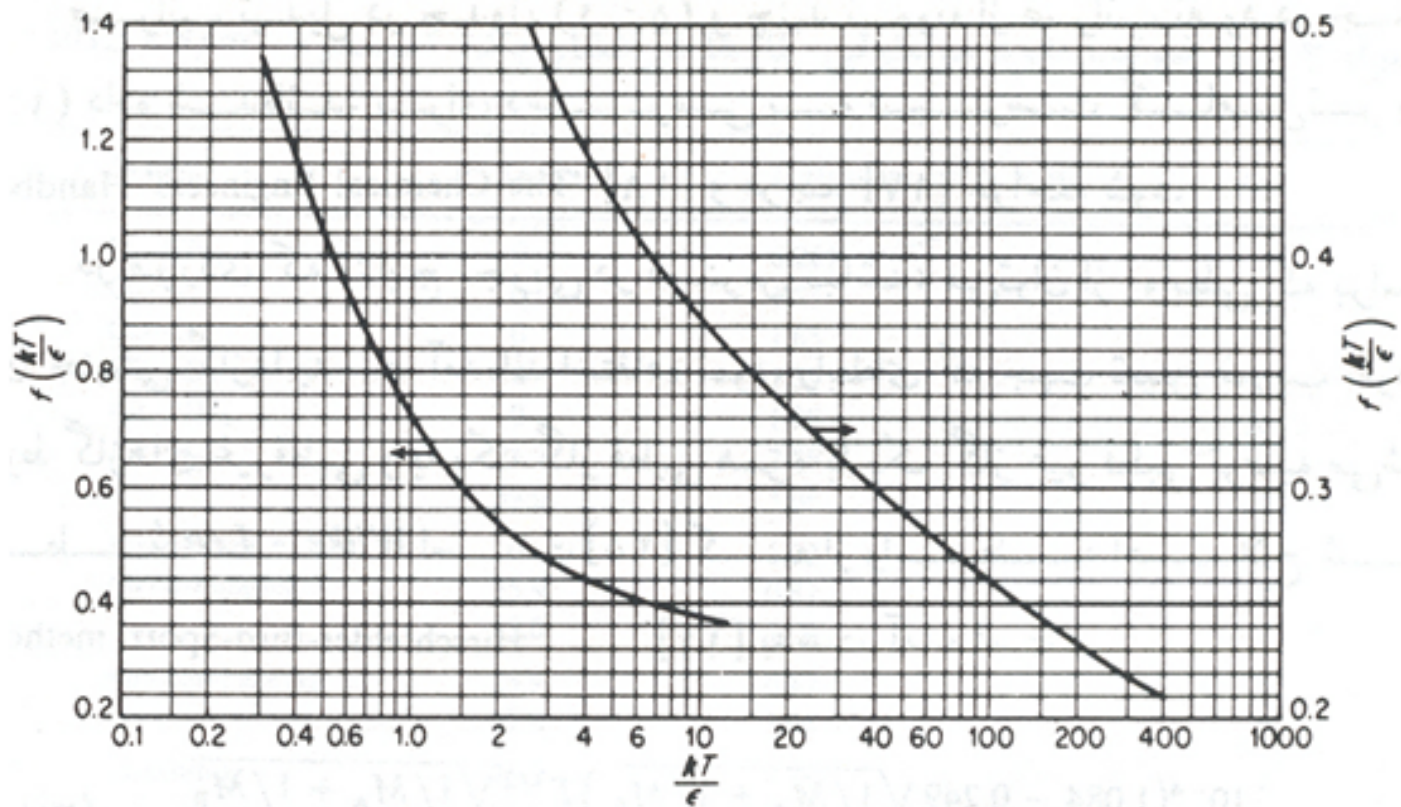
جدایش مولکولی در زمان برخورد بر
حسب nm با شعاع‌های فرضی برای A,B

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

انرژی جذب مولکولی A,B :

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

و f تابع برخورد است که در شکل بعدی به صورت تابعی
از $\frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$ ارائه شده است



شکل ۱-تابع برخورد در نفوذ ملکولی

جهت تخمین ضریب نفوذ مولکولی در مایعات رابطه زیر ارائه شده است:

$$D_{AB} = 0.74 * 10^{-7} \frac{(\Psi_B \cdot M_B)^{0.5} T}{\mu \bar{V}_B^{0.6}}$$

$D_{AB} \rightarrow$ molecular diffusivity, cm^2 / s

$\Psi_B \rightarrow$ association parameter for B

$$\Psi_A = \begin{cases} 2.6 \text{ for water} \\ 1.9 \text{ for methanol} \\ 1 \text{ for non-polars} \end{cases}$$

$\bar{V}_A \rightarrow$ molar volume of A, $cm^3 / gmole$

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.

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

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

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

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

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

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

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

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



طرفین رابطه را در N_{AZ} ضرب
میکنیم



رابطه کلی انتقال جرم :

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

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 :

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

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

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

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

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 :

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

پس خواهیم داشت :

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

برای گازها :

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

برای مایعات :

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

همچنین برای گازها می توان نوشت :

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

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

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

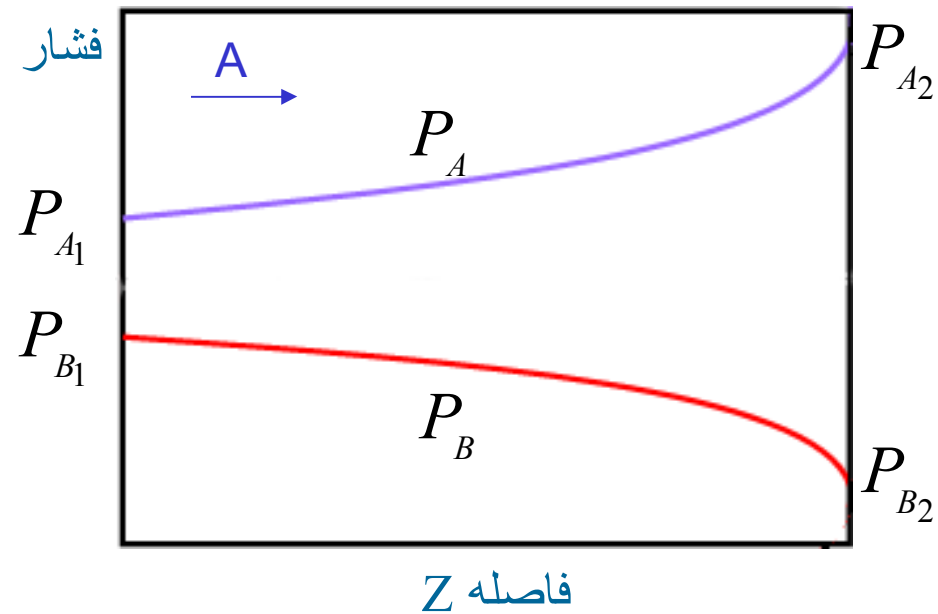
$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{P_t - P_{A_2}}{P_t - P_{A_1}} \right] \Rightarrow$$

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

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

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

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.

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

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

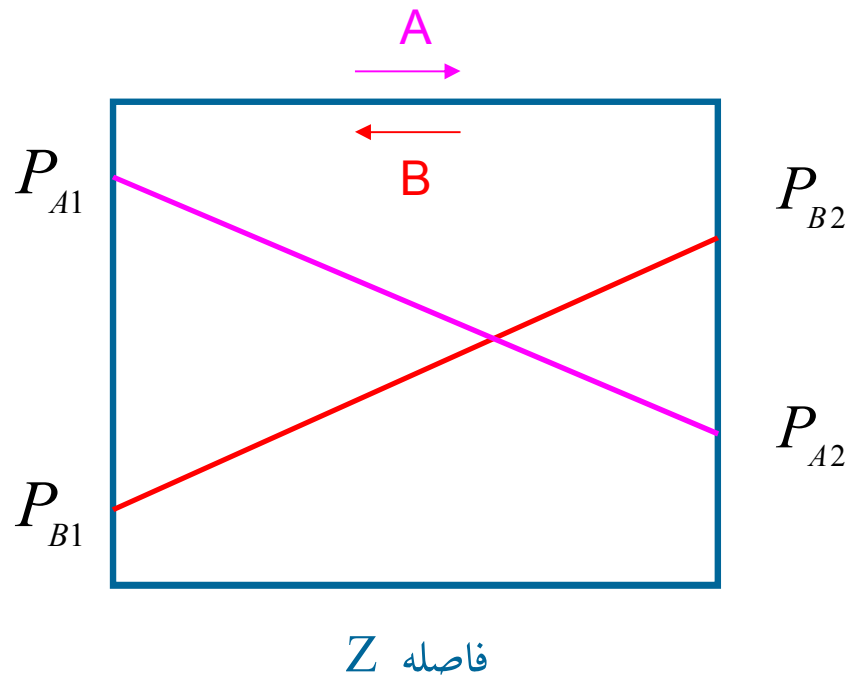
$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{d_{CA}}{dz} \longrightarrow N_{AZ} = \frac{D_{AB}}{RTZ} (p_{A1} - p_{A2})$$

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:

Mass Transfer: Diffusion

Fick's First Law

Fluxes

$${}_v J_{AZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \longleftarrow \text{Flux relative to the volume average velocity}$$

$${}_M J_{AZ} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \longleftarrow \text{Flux relative to the molar average velocity}$$

$${}_m J_{AZ} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dz} \longleftarrow \text{Flux relative to the mass average velocity}$$

Mass and molar concentrations

ρ_α = mass concentration of species α

$\rho = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha$ = mass density of solution

$\omega_\alpha = \rho_\alpha / \rho$ = mass fraction of species α

c_α = molar concentration of species α

$c = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha$ = molar density of solution

$X_\alpha = c_\alpha / c$ = molar fraction of species α

Fick's First Law

Mass average velocity

$$v_m = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i}$$

Molar average velocity

$$v_M = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{\sum_{i=1}^n c_i}$$

Volume average velocity

$$v_v = \sum_{i=1}^n \rho_i v_i \left(\frac{\bar{v}_i}{M_i} \right)$$

v_i = velocity of the i th species wrt a stationary coordinate

Mass average and molar averages velocity

- Mass average velocity

$$V = \frac{\sum_{a=1}^N \rho_a V_a}{\sum_{a=1}^N \rho_a} = \frac{\sum_{a=1}^N \rho_a V_a}{\rho} = \sum_{a=1}^N \omega_a V_a$$

- Molar average velocity

$$V^* = \frac{\sum_{a=1}^N c_a V_a}{\sum_{a=1}^N c_a} = \frac{\sum_{a=1}^N c_a V_a}{c} = \sum_{a=1}^N X_a V_a$$

Molecular mass and molar fluxes

- Molecular mass flux, with respect to
 - stationary axes

$$\mathbf{n}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{V}_\alpha$$

- mass average velocity

$$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v})$$

- molar average velocity

$$\mathbf{j}_\alpha^* = \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}^*)$$

Molecular mass and molar fluxes

- Molecular molar flux, with respect to
 - stationary axes

$$N_{\alpha} = c_{\alpha} v_{\alpha}$$

- mass average velocity

$$J_{\alpha} = c_{\alpha} (v_{\alpha} - v)$$

- molar average velocity

$$J_{\alpha}^* = c_{\alpha} (v_{\alpha} - v^*)$$

Summary of mass and molar fluxes

- Equivalent forms of Fick's law of binary diffusion

$$j_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A$$

$$J_A^* = -c D_{AB} \nabla X_A$$

$$n_A = \omega_A (n_A + n_B) - \rho D_{AB} \nabla \omega_A = \rho_A v - \rho D_{AB} \nabla \omega_A$$

$$N_A = X_A (N_A + N_B) - c D_{AB} \nabla X_A = c_A v^* - c D_{AB} \nabla X_A$$

Maxwell-Stefan equations for Multicomponent diffusion in gases at low pressure

- Maxwell-Stefan equations

$$\nabla X_{\alpha} = -\sum_{\beta=1}^N \frac{X_{\alpha} X_{\beta}}{D_{AB}} (v_{\alpha} - v_{\beta}) = -\sum_{\beta=1}^N \frac{1}{cD_{AB}} (X_{\beta} N_{\alpha} - X_{\alpha} N_{\beta})$$

$$\alpha = 1, 2, 3, \dots, N$$

Flux relative to a stationary coordinate, N_A

For a binary system:

$$N_A = J_A + x_A(N_A + N_B)$$

$$N_A = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B)$$

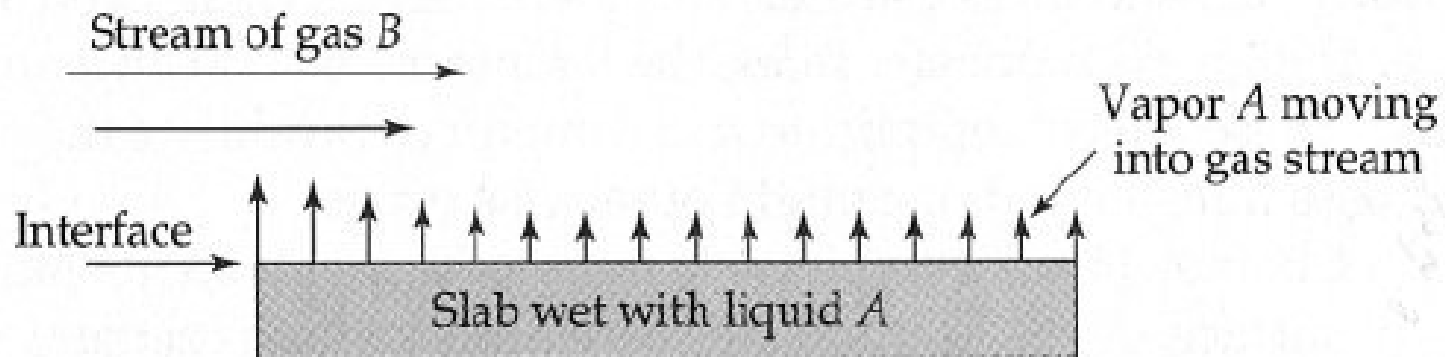
Total flux of A relative to a stationary point

Diffusion flux of A relative to the moving fluid

Convective flux of A relative to a stationary point

Definition of transfer coefficients in one phase. Some examples

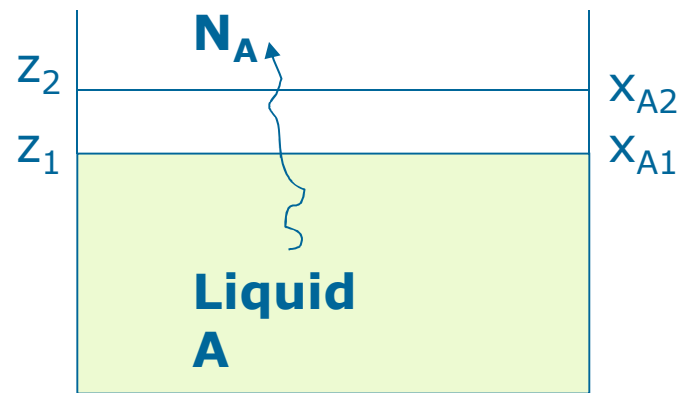
- Mass transfer across a plane boundary, drying of a saturated slab



Diffusion Cases

Unimolar diffusion (Diffusion of A through stagnant , non-diffusing B)

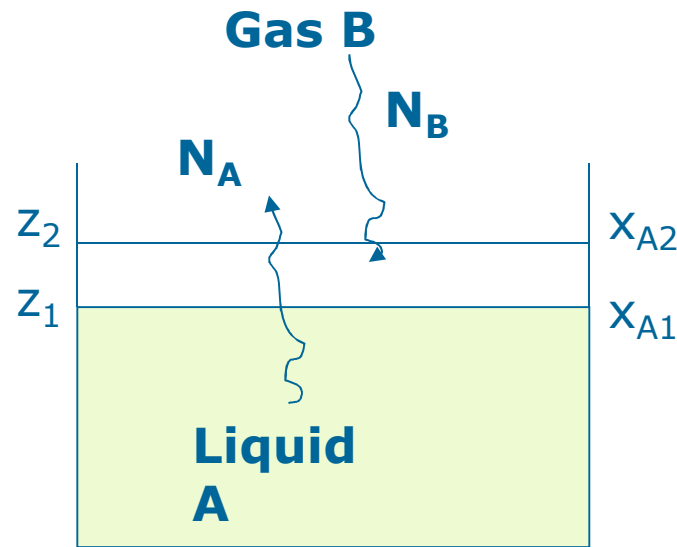
Gas B (stagnant, non-diffusing) $N_B = 0$



$$N_A = \frac{CD_{AB}}{\Delta z} \ln \frac{1 - x_{A_2}}{1 - x_{A_1}}$$

Diffusion Cases

Equimolar counter diffusion



$$N_A = -N_B$$

$$D_{AB} = D_{BA}$$

$$N_A = -\frac{CD_{AB}}{\Delta z} (x_{A_2} - x_{A_1}) \quad N_B = +\frac{CD_{BA}}{\Delta z} (x_{B_2} - x_{B_1})$$

Diffusion Cases

Steady-state diffusion

$$\mathbf{N_A \neq N_B \neq 0}$$

$$N_A = \frac{CD_{AB}}{\Delta z} \frac{N_A}{N_A + N_B} \ln \frac{\frac{N_A}{N_A + N_B} - x_{A_2}}{\frac{N_A}{N_A + N_B} - x_{A_1}}$$

Diffusion IN Gases

Case I: Unimolar diffusion

$$N_A = \frac{CD_{AB}}{\Delta z} \ln \frac{1 - x_{A_2}}{1 - x_{A_1}}$$

But $C =$
 P_T/RT

$$N_A = \frac{P_T D_{AB}}{RT \Delta z} \ln \frac{1 - x_{A_2}}{1 - x_{A_1}}$$

Diffusion IN Gases

Case II: Equimolar counter diffusion

$$N_A = -\frac{CD_{AB}}{\Delta z} (x_{A_2} - x_{A_1})$$

But $C =$
 P_T/RT

$$N_A = -\frac{P_T D_{AB}}{RT \Delta z} (x_{A_2} - x_{A_1})$$

Diffusion Coefficients of A IN Gas (B)

I. Experimental diffusivity data

Table 6.2-1 (Geankoplis)

II. Prediction using correlation

Correction of D_{AB}

$$\frac{D'_{AB} P'}{T'^{1.75}} = \frac{D''_{AB} P''}{T''^{1.75}}$$

Diffusion Coefficients of A IN Gas (B)

Fuller-Schettler-Giddings Correlation

$$D_{AB} = \frac{0.001T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\sum v_A \right)^{1/3} + \left(\sum v_B \right)^{1/3} \right]^2}$$

Σv_A = sum of structural volume increments (Table 6.2-2)

M_A, M_B = molecular weights of A and B

D_{AB} [=] cm²/s

of Diffusivities

- For gas mixtures at low pressure (kinetic theory)

$$\frac{pD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{1/3} (T_{cA}T_{cB})^{5/12} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}} \right)^b$$

- Diffusivities
 - are inversely proportional to the pressure
 - increases with increasing temperature
 - almost independent of composition

Theory of diffusion in gases at low density

- Self diffusivity

$$D_{AA^*} = \frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{\pi m_A \kappa T}}{\pi d_A^2} \frac{1}{\rho}$$

- For binary mixtures

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\kappa T}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} \cdot \frac{1}{\pi [0.5(d_A + d_B)]^2} \cdot \frac{1}{n}$$

Chapman-Enskog

$$cD_{AB} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \cdot \frac{1}{\tilde{N} \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}$$

Homework

1. Evaluate the diffusion coefficient of CO_2 in air at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and atmospheric pressure. Compare the value with the reported experimental data.
2. An open circular tank 8 m in diameter contains benzene at $22\text{ }^\circ\text{C}$ exposed to the atmosphere in such a manner that the liquid is covered with stagnant air film estimated to be 5 mm thick. The concentration of benzene beyond the stagnant film is negligible. The vapor pressure of benzene at $22\text{ }^\circ\text{C}$ is 100 mmHg. How much benzene is lost from this tank per day?

Diffusion in Liquids

Case I: Unimolar diffusion

$$N_A = \frac{C_{AV} D_{AB}}{\Delta z} \ln \frac{1 - x_{A_2}}{1 - x_{A_1}}$$

Case II: Equimolar counter diffusion

$$N_A = -\frac{C_{AV} D_{AB}}{\Delta z} (x_{A_2} - x_{A_1})$$

where

$$C_{AV} = \left(\frac{\rho}{M} \right)_{AV} = \frac{\frac{\rho_1}{M_1} + \frac{\rho_2}{M_2}}{2}$$

Diffusion Coefficients of A in Liquids

I. Experimental diffusivity data

Table 6.3-1 (Geankoplis)

II. Prediction using correlation

Correction of D_{AB}

$$\frac{D'_{AB} \mu'}{T'} = \frac{D'' \mu''}{T''}$$

Diffusion Coefficients of A in Liquids

Wilke-Chang Correlation

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-16} (\varphi M_B)^{1/2} \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}}$$

φ = association parameter

M_B = molecular weights of solvent B

D_{AB} [=] m²/s

V_A = solute molar volume at the boiling point
(Table 6.3-2)

μ_B = viscosity of B [=] Pa-s or kg/m-s

Diffusion in Solids

Case I: Fickian Diffusion

(No network of pore openings is present for the solid to travel)

Assumption: bulk flow term is small

General equation for gas/liquid diffusing in solid

$$N_A = -D_{AB} \frac{C_{A2} - C_{A1}}{\Delta z}$$

Diffusion in Solids

For Gases in Solids:

$$C_A = S \frac{\cancel{m^3 \text{ solute at STP (0}^\circ \text{C \& 1 atm)}}}{\cancel{m^3 \text{ solid - atm partial P of A}}} * \cancel{P_A (\text{atm})} * \frac{\text{kgmole A}}{22.414 \cancel{m^3 \text{ solute at STP}}}$$

$$C_A = \frac{S * P_A}{22.414} \frac{\text{kgmole A}}{m^3 \text{ solid}}$$

$$C_A = \frac{S * P_A}{22.414} \frac{\text{gmole A}}{cm^3 \text{ solid}}$$

Diffusion in Solids

For Gases in Solids:

$$N_A = -\frac{D_{AB}S}{22.414 \Delta Z} (P_{A2} - P_{A1})$$

In terms of permeability : $P_M = D_{AB} S$

$$N_A = -\frac{P_M}{22.414 \Delta Z} (P_{A2} - P_{A1})$$

Diffusion in Solids

Case II: Non-Fickian Diffusion

(Porous solids that have pores or interconnected voids in the solid)

General equation for gas/liquid diffusing in solid

$$N_A = -\frac{\varepsilon D_{AB}}{\tau \Delta z} (C_{A2} - C_{A1})$$

τ = tortuosity (actual path length)

ε = porosity (open void fraction)

$$D_{Aeff} = \varepsilon D_{AB} / \tau [=] \text{ m}^2/\text{s}$$

Diffusion in Solids

Case III: Knudsen Diffusion

(Diffusion in small pores , mean free path, λ , > diameter)

λ = average distance traveled by 2 molecules before collision

$$\lambda = \frac{3.2\mu}{P} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

**Knudsen
number:**


$$N_{Kn} = \frac{\lambda}{2r}$$

Average pore
radius

Diffusion in Solids

Case 1: $N_{Kn} \leq \frac{1}{100}$ **Fickian (Fick's Law)**

Case 2: $N_{Kn} \geq 10$ **Knudsen diffusion**

Knudsen diffusivity 

$$D_{KA} = 97.0r \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2}$$

$$N_A = -D_{KA} \frac{dC_A}{dz}$$

Diffusion in Solids

Case 3: $\frac{1}{100} < N_{Kn} < 10$
Fickian and

**Transition region (both
Knudsen)**

$$N_A = \frac{D_{AB} P_T}{\alpha RT \Delta z} \ln \frac{1 - \alpha x_{A2} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}}{1 - \alpha x_{A1} + \frac{D_{AB}}{D_{KA}}}$$

where $\alpha = 1 + \frac{N_A}{N_B}$

Example :

Calculate the binary diffusion coefficients of water vapor in air at 298.15 K and 1 atm.

Solution

The following parameters are given in standard references:

$$\text{Air: } M_{Air} = 28.97, \sigma_{Air} = 3.62 \text{ \AA}, (\varepsilon_{Air}/k) = 97 \text{ K}$$

$$\text{Water vapor: } M_{water} = 18.02, \sigma_{water} = 2.65 \text{ \AA}, (\varepsilon_{water}/k) = 356 \text{ K}$$

$$\sigma_{AB} = (3.62 + 2.65)/2 = 3.14$$

$$\varepsilon_{AB}/k = \sqrt{(97)(356)} = 185.8$$

$$T_D^* = (298.15)/(185.8) = 1.604$$

$$D_{AB} = \frac{1.858 \times 10^{-7} T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{(P/101325) \sigma_{AB}^2 \Omega(T_D^*)} \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$$

$$k/\varepsilon_{AB} = \sqrt{(k/\varepsilon_A)(k/\varepsilon_B)}$$

$$T_D^* = kT/\varepsilon_{AB}$$

$$D_{AB} = \frac{1.858 \times 10^{-7} (298.15)^{1.5} \sqrt{1/(28.97) + 1/(18.02)}}{(101325/101325)(3.14)^2(1.167)} = 2.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Mass Transfer Coefficients

(Rate of mass transfer) = (Mass transfer coefficient)(Concentration driving force)