



دانشکده فنی دختران تهران (ولی عصر) "ع"
مهندس آهن سازان
درس عملیات واحد
کاردانی صنایع شیمیایی
جلسه سوم
آموزش مجازی

نفوذ ملکولی در سیالات

- سیستم هایی که در حال تعادل نباشند به تدریج به سمت تعادل پیش میروند (حتی با زمانهای طولانی)
- عدم تعادل در سیستم به دلیل اختلاف پتانسیل بین دو نقطه در آن سیستم می باشد.
- نفوذ در سیالات به دو حالت زیر رخ میدهد
- 1- نفوذ مولکولی
- 2- حرکت توده سیال (نفوذ در اثر حرکت توده)

۱- نفوذ مولکولی

- این مکانیزم در سیالات ساکن و یا سیالاتی که جریان آرام دارند از طریق نفوذ مولکولی صورت میگیرد
- پدیده نفوذ بسیار کند می باشد و به صورت خودبخودی صورت میگیرد
- به دلیل اینکه تعداد مولکولها بسیار زیاد است و با وجود کند بودن این پدیده تا نقطه تعادل ادامه می یابد.

قانون اول فیک

➤ اولین کسی که در زمینه نفوذ مولکولی روابطی را ارائه کرد، فیک بود. او نشان داد که نفوذ مولکولی با اختلاف غلظت dC_A رابطه مستقیم و با فاصله بین دو نقطه dz نسبت عکس دارد بنابراین خواهیم داشت:

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \text{or} \quad J_{AZ} = -D_{AB} C \frac{dx_A}{dz}$$

- J_A شار مولی A بر حسب $K \text{ mol/m}^2.s$
- D_{AB} ضریب نفوذ جزء A در B بر حسب m^2/s
- C غلظت کل

۲- حرکت توده

- در این حالت حتما باید سیال حرکت کند
- حرکت توده به واسطه اختلاط و همزن و .. می تواند صورت گیرد
- در یک مخلوط جزء i را در نظر میگیریم و سرعت متوسط مولکولی را با v_i و غلظت را با c_i نشان می دهیم
- شدت نفوذ یا فلاکس مولی (شدت مول از واحد سطح زمان) را با N_i نشان میدهیم

➤ شار مطلق انتقال جرم (Ni) عبارت است از تعداد مول هاي جزء i که در واحد زمان و در واحد سطح نسبت به يك ناظر لخت از نقطه اي به نقطه ديگر منتقل مي شود و به صورت زیر بيان مي شود:

$$N_{iz} = C_i u_i \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \text{، فلاكس مولى } i$$

➤ U_i در معادله فوق سرعت جزء i نسبت به ناظر لخت است. لذا در معادله بالا U_i همان سرعت ناشي از نفوذ است که در مقياس مولكولي انجام می شود.

انتقال جرم در اثر نفوذ مولکولی و حرکت توده ای

- انتقال جرم در اثر حرکت توده + انتقال جرم در اثر نفوذ مولکولی = انتقال جرم
- $N_A = J_A + x_A \sum_{i=A}^n N_{iZ}$
- مثال ۲-۱) برای یک سیستم دو جزئی نشان دهید $\sum_{i=A}^n J_{iZ} = 0$

$$\sum_{i=A}^n N_{iZ} = N_{AZ} + N_{BZ}$$

حال با استفاده از رابطه کلی بدست آمده برای سیستم دو جزئی داریم:

$$\begin{aligned} N_{AZ} &= J_{AZ} + x_A \sum_{i=A}^n N_{iZ} \\ &= J_{AZ} + x_A (N_{AZ} + N_{BZ}) \\ N_{BZ} &= J_{BZ} + x_B (N_{AZ} + N_{BZ}) \end{aligned}$$

از جمع دو رابطه داریم:

$$N_{AZ} + N_{BZ} = J_{AZ} + J_{BZ} + (x_A + x_B)(N_{AZ} + N_{BZ})$$

$$J_{AZ} + J_{BZ} = 0$$

بنابراین:

با استفاده از قانون اول فیک داریم:

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

$$J_{BZ} = -D_{BA} \frac{dC_B}{dz}$$

$$J_{AZ} + J_{BZ} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} - D_{BA} \frac{dC_B}{dz} = 0$$

$$C = C_A + C_B = \text{ثابت}$$

از طرفی:

$$C = \text{غلظت کل}$$

$$dC_A = -dC_B$$

بنابراین:

با جایگذاری در رابطه فوق:

$$-D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + D_{BA} \frac{dC_A}{dz} = 0$$

یا $D_{AB} = D_{BA}$

برای یک سیستم n جزئی:

$$N_{AZ} = J_{AZ} + X_A \sum_{i=A}^n N_{iZ}$$

$$N_{BZ} = J_{BZ} + X_B \sum_{i=A}^n N_{iZ}$$

رابطه را برای n جزء می نویسیم و طرفین را جمع می کنیم.

$$N_{AZ} + N_{BZ} + \dots = J_{AZ} + J_{BZ} + \dots + \left(\sum_{i=A}^n N_{iZ} \right) (X_A + X_B + \dots)$$

$$\sum_{i=A}^n N_{iZ} = \sum_{i=A}^n J_{iZ} + \sum_{i=A}^n N_{iZ}$$

$$\sum_{i=A}^n J_{iZ} = 0$$

بنابراین:

➤ مثال ۲-۲) روابط میان کسر مولی x_A و کسر جرمی ω_A و غلظت C_A را نشان دهید:
(در روابط فوق ρ دانسیته و M جرم مولکولی می باشد)

$$x_A = \frac{C_A}{C}, \quad C_A = \frac{\rho_A}{M_A}, \quad C = C_A + C_B, \quad \frac{\rho_A}{\rho} = \omega_A$$

$$x_A = \frac{C_A}{C} = \frac{\frac{\rho_A}{M_A}}{\frac{\rho_A}{M_A} + \frac{\rho_B}{M_B}} = \frac{\frac{\omega_A}{M_A}}{\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B}}$$

➤ مثال ۲-۳) روابط اجزاء مولی و جرمی را تشریح کنید:

➤ الف) روابط اجزاء مولی :

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A M_A + x_B M_B = M$$

$$x_A = \frac{\frac{\omega_A}{M_A}}{\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B}}$$

➤ (ب) روابط اجزاء جرمی :

$$\omega_A + \omega_B = 1$$

$$\frac{\omega_A}{M_A} + \frac{\omega_B}{M_B} = \frac{1}{M}$$

$$\omega_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$$

نفوذ مولکولی در سیالات در حالت پایا

- انتقال جرم در اثر نفوذ مولکولی و حرکت توده ای در سیال ساکن
- در فاز مایع

$$N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \frac{D_{AB} C}{Z} \ln \frac{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{C_{A2}}{C}}{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{C_{A1}}{C}}$$

$$C = \left(\frac{\rho}{M}\right)_{av} = \frac{\left(\frac{\rho}{M}\right)_1 + \left(\frac{\rho}{M}\right)_2}{2}$$

$$\left(\frac{\rho}{M}\right)_1 = \frac{\rho_1}{M_1}$$

ρ_1 دانسیته مایع در مرز ۱

M_1 جرم مولکولی متوسط در مرز ۱

$$M_1 = x_{A1}M_A + x_{B1}M_B$$

$$\left(\frac{\rho}{M}\right)_r = \frac{\rho_r}{M_r}$$

ρ_r دانسیته مایع در مرز ۲

M_r جرم مولکولی متوسط در مرز ۲

$$M_r = x_{Ar}M_A + x_{Br}M_B$$

$$N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \frac{D_{AB}}{Z} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} \ln \frac{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{C_{A2}}{C}}{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{C_{A1}}{C}}$$

➤ باید در نظر داشت که در معادله فوق $\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} = 1$ و $x_A = \frac{C_A}{C}$ می باشد

➤ بنابراین خواهیم داشت

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB}}{Z} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} \ln \frac{1 - C_{A2}/C}{1 - C_{A1}/C}$$

$$\frac{C_{A1}}{C} = X_{A1} \quad , \quad \frac{C_{Ar}}{C} = X_{Ar} \quad , \quad X_{A1} + X_{B1} = X_{Ar} + X_{Br} = 1$$

$$1 - X_{A1} = X_{B1} \quad , \quad 1 - X_{Ar} = X_{Br}$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB}}{Z} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} \ln \frac{X_{Br}}{X_{B1}}$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB}}{Z} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} \frac{X_{A1} - X_{Ar}}{X_{Br} - X_{B1}} \ln \frac{X_{Br}}{X_{B1}}$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB}}{Z} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} \frac{X_{A1} - X_{Ar}}{X_{B,M}}$$

$$X_{B,M} = \frac{X_{Br} - X_{B1}}{\ln \frac{X_{Br}}{X_{B1}}}$$

➤ مثال ۲-۴) (تمرین ۲-۱۱ کتاب انتقال جرم تریبال)

بلور سولفات مس متبلور $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ مخزن بسیار بزرگی که محتوی آب خالص 20°C است سقوط می کند. با محاسبه شار CuSO_4 از سطح بلور به درون توده محلول شدت انحلال این جسم را به دست آورید.

داده ها و فرضیات :

نفوذ مولکولی از درون فیلم ساکن از آب به ضخامت 0.0305 mm که بلور را احاطه کرده است، انجام می شود. در سطح داخلی فیلم چسبیده به سطح بلور، جزء مولی سولفات مس برابر حلالیت آن یعنی 0.0229 می باشد. (جرم حجمی محلول $= 1193\text{ kg/m}^3$) سطح خارجی فیلم را می توان آب خالص در نظر گرفت. ضریب نفوذ سولفات مس در آب برابر است با : 7.29×10^{-10}

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z x_{Bm}} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} (x_{A_1} - x_{A_2})$$

$$x_{A_1} = 0.0229 \quad , \quad x_{B_1} = 1 - 0.0229 = 0.9771$$

$$x_{A_2} = 0 \quad , \quad x_{B_2} = 1$$

$$M_1 = x_{A_1} M_A + x_{B_1} M_B = (0.0229)(160) + (0.9771)(18.02) = 21.27$$

$$M_2 = 18.02$$

$$\left(\frac{\rho}{M} \right)_1 = \frac{1193}{21.27} = 56.09 \text{ kmol/m}^3 \quad , \quad \left(\frac{\rho}{M} \right)_2 = \frac{998}{18.02} = 55.38 \text{ kmol/m}^3$$

$$\left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} = \frac{56.09 + 55.38}{2} = 55.735 \text{ kmol/m}^3$$

$$x_{BM} = \frac{1 - 0.9971}{\ln(1/0.9971)} = 0.9885$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{7.29 \times 10^{-10}}{(0.0305 \times 10^{-3})(0.9885)} (55.735)(0.0229 - 0) = 3.086 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{s}$$

- انتقال جرم در اثر نفوذ مولکولی و حرکت توده ای در سیال ساکن
- در فاز گاز
- همانگونه که برای فاز مایع داشتیم

$$N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \frac{D_{AB} C}{Z} \ln \frac{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{C_{Ar}}{C}}{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{C_{A1}}{C}}$$

و با توجه به روابط زیر:

$$C = \frac{P_t}{RT}$$

اگر گاز ایده‌آل باشد

$$\frac{C_{Ar}}{C} = y_{Ar} \quad , \quad \frac{C_{A1}}{C} = y_{A1}$$

➤ بنابراین برای فاز گاز خواهیم داشت:

$$N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \frac{D_{AB} P_t}{RTZ} \ln \frac{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - y_{Ar}}{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - y_{A1}}$$

$$C = \frac{P_t}{RT} \quad , \quad C_{A1} = \frac{P_{A1}}{RT} \quad , \quad C_{Ar} = \frac{P_{Ar}}{RT}$$

$$N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \frac{D_{AB} P_t}{RTZ} \ln \frac{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{P_{Ar}}{P_t}}{\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} - \frac{P_{A1}}{P_t}}$$

➤ انتقال جرم جزء A از لایه فاز ساکن B

$$N_{BZ} = 0$$

$$\frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} = 1$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} P_t}{RTZ} \ln \frac{1 - y_{Ar}}{1 - y_{A1}}$$

$$y_{A1} + y_{B1} = y_{Ar} + y_{Br} = 1$$

$$1 - y_{A1} = y_{B1} \quad , \quad 1 - y_{Ar} = y_{Br}$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} P_t}{RTZ} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B2} - y_{B1}} \ln \frac{y_{B2}}{y_{B1}}$$

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} P_t}{RTZ} \frac{y_{A1} - y_{A2}}{y_{B,M}}$$

$$y_{B,M} = \frac{y_{B2} - y_{B1}}{\ln \frac{y_{B2}}{y_{B1}}}$$

➤ همچنین می توان نشان داد:

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} P_t}{RTZ} \frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{B,M}}$$

➤ که در رابطه فوق متوسط لگاریتمی فشار یعنی $P_{B,M}$ برابر است با :

$$P_{B,M} = \frac{P_{B2} - P_{B1}}{\ln \frac{P_{B2}}{P_{B1}}}$$