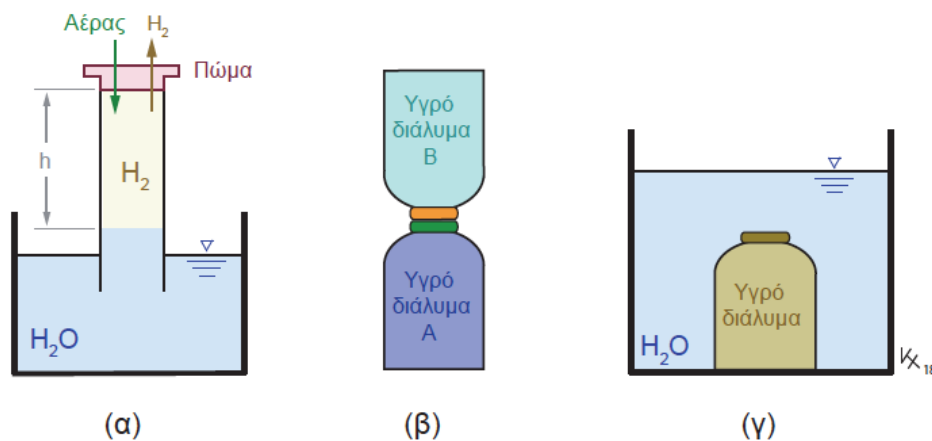


3.1 Γενικές αρχές διάχυσης

Ο Robert Brown παρατήρησε για πρώτη φορά το 1827 ότι πολύ μικρά σωματίδια αιωρούμενα στον αέρα ή στο νερό βρίσκονται σε μια συνεχή τυχαία κίνηση. Αργότερα, ο Thomas Graham, ο οποίος γεννήθηκε στις 20 Δεκεμβρίου 1805, προσδιόρισε ότι η διάχυση των αερίων είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της πυκνότητας ή του μοριακού βάρους των αερίων (Graham, 1828, 1833). Ο Graham, στα δεκατρία του, εισήλθε στο Πανεπιστήμιο της Γλασκόβης με πρόθεση να γίνει ιερέας, αλλά εκεί ο Thomas Thomson διεγείρει το ενδιαφέρον του για την επιστήμη. Κατά τη χρονική περίοδο 1828 έως 1833, ο Graham μελέτησε τη διάχυση των αερίων με την πειραματική συσκευή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1α, η οποία αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα, το ένα άκρο του οποίου ήταν κλειστό με πώμα από καουτσούκ. Ο σωλήνας ήταν γεμάτος με υδρογόνο και το ανοικτό άκρο βυθισμένο σε νερό. Το υδρογόνο διαχεόταν μέσω του πώματος έξω από τον σωλήνα αλλά συγχρόνως αέρας διαχεόταν μέσω του πώματος μέσα στο σωλήνα. Επειδή η διάχυση του υδρογόνου είναι ταχύτερη από τη διάχυση του αέρα, η στάθμη του νερού στο σωλήνα αυξανόταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Ο Graham είδε ότι αυτή η αλλαγή της στάθμης του νερού οδηγούσε σε κλίση πίεσης, η οποία με τη σειρά της άλλαζε το ρυθμό διάχυσης. Τα πειράματα αυτά ήταν ασυνήθιστα, διότι η διεργασία διάχυσης πραγματοποιούνταν σε σταθερή πίεση, όχι σε σταθερό όγκο. Για να αποφευχθεί αυτή η κλίση πίεσης, ο Graham βύθιζε συνεχώς το σωλήνα στο νερό έτσι ώστε η στάθμη του νερού μέσα στο σωλήνα να παραμένει σταθερή.

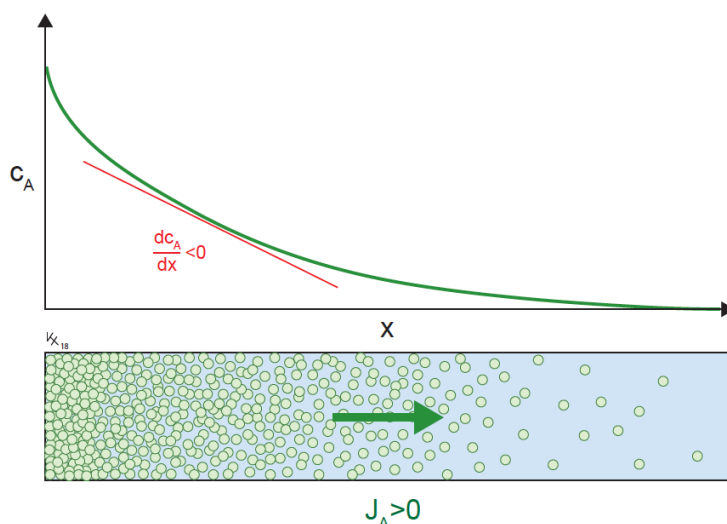


Σχήμα 3.1: Εξοπλισμός που χρησιμοποίησε ο Graham πρωτοπόρα πειράματα διάχυσης: (α) αερίων, (β) υγρών διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις και (γ) υγρού διαλύματος σε νερό (τροποποιημένο σχήμα από τον Cussler, 1984).

Ο Graham μελέτησε επίσης τη διάχυση υγρών χρησιμοποιώντας τον πειραματικό εξοπλισμό που φαίνεται στο Σχήμα 3.1β (Graham, 1850). Συνέδεσε δύο φιάλες που περιείχαν αραιά υδατικά διαλύματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Μετά από αρκετές ημέρες και στη συνέχεια χώρισε τα μπουκάλια και ανέλυσε το περιεχόμενό τους. Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων (βλέπε Σχήμα 3.1γ), τοποθέτησε μια μικρή φιάλη

που περιείχε μια γνωστή συγκέντρωση υδατικού διαλύματος σε ένα μεγαλύτερο δοχείο που περιείχε μόνο νερό. Αφού περίμενε αρκετές ημέρες, αφαίρεσε το μπουκάλι και ανέλυσε το περιεχόμενό του. Τα αποτελέσματα του Graham έδειξαν ότι η διάχυση σε υγρά ήταν τουλάχιστον αρκετές χιλιάδες φορές πιο αργή από τη διάχυση στα αέρια. Αναγνώρισε δε ότι η διαδικασία διάχυσης γινόταν ακόμη πιο αργή καθώς το πείραμα προχωρούσε. Επίσης, κατέληξε στο σημαντικό συμπέρασμα ότι η διάχυση είναι ανάλογη της διαφοράς συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού.

Η πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη διάχυσης διαλυμένων στο νερό συστατικών έγινε από τον Adolf Fick, ο οποίος γεννήθηκε στις 3 Σεπτεμβρίου 1829. Ο Fick είχε τέσσερα μεγαλύτερα αδέρφια και ο πατέρας του ήταν πολιτικός μηχανικός. Στο γυμνάσιο ο Fick έδειξε ενδιαφέρον για τα μαθηματικά και ιδιαίτερα για τη δουλειά του Poisson. Θέλησε να γίνει μαθηματικός, αλλά ένας από τους αδελφούς του, ο οποίος ήταν ήδη καθηγητής ανατομίας, τον έπεισε να ασχοληθεί με την ιατρική. Το 1849, ο Fick συνέχισε τις σπουδές του στο Βερολίνο, όπου και ασχολήθηκε σοβαρά με πρακτικές εφαρμογές της ιατρικής. Η διατριβή του είχε θέμα τα οπτικά λάθη που προκαλεί ο αστιγματισμός, όπου κατόρθωσε να συνδυάσει την ιατρική με τις εφαρμοσμένες θετικές επιστήμες. Το 1851, ο Fick έγινε καθηγητής στη Ζυρίχη. Τα επιστημονικά επιτεύγματα του Fick δεν περιορίζονται στις μελέτες του για τη διάχυση, μια και ερεύνησε διάφορα θέματα όπως η φυσιολογία, η μηχανική (λειτουργία του μυϊκού συστήματος), η υδρομηχανική, η κυκλοφορία του αίματος στο ανθρώπινο σώμα και η οφθαλμολογία.



Σχήμα 3.2: Ροή σωματιδίων λόγω μιας αρνητικής βαθμίδας συγκέντρωσης, c_A .

Η εργασία του Fick για τη μελέτη της διάχυσης δημοσιεύτηκε το 1855 και ορίζει ότι (Fick, 1855a):

$$J_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (3.1)$$

$$\left[\frac{M}{t \cdot L^2} \right] = \left[\frac{L^2}{t} \right] \left[\frac{M/L^3}{L} \right]$$

όπου J_A [$M/t \cdot L^2$] είναι η ροή μάζας, στην κατεύθυνση x , του διαχεόμενου συστατικού A ανά μονάδα επιφάνειας κάθετης στη ροή (παροχή μάζας, mass flux), $\mathcal{D}_{AB}$ [L^2/t] ο συντελεστής μοριακής διάχυσης του διαχεόμενου συστατικού A στο νερό (διαλύτη) B,

και c_A [M/L³] η συγκέντρωση του διαλυμένου στο νερό συστατικού A. Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως πρώτος νόμος του Fick, ο οποίος δηλώνει ότι το διαλυμένο στο νερό συστατικό διαχέεται (δηλαδή κινείται σε σχέση με το διάλυμα ή μείγμα, βλέπε Σχήμα 3.2) στην κατεύθυνση της αρνητικής βαθμίδας της συγκέντρωσης (δηλαδή από περιοχές με μεγαλύτερη συγκέντρωση σε περιοχές με μικρότερη συγκέντρωση), ακριβώς όπως το νερό κινείται σε ένα πορώδες μέσο στην κατεύθυνση της αρνητικής υδραυλικής κλίσης (νόμος του Darcy) και η θερμότητα μεταφέρεται στην κατεύθυνση της χαμηλότερης θερμοκρασίας (νόμος του Fourier). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο πρώτος νόμος του Fick δεν περιλαμβάνει τη μεταφορά του διαλυμένου στο νερό συστατικού η οποία μπορεί να οφείλεται σε βαθμίδα θερμοκρασίας ή πίεσης ή άλλης εξωτερικής δύναμης που συνεισφέρει στη μεταφορά μάζας. Δηλαδή η εξίσωση (3.1) ισχύει για σταθερή θερμοκρασία και πίεση ή αντίστοιχα για ένα σύστημα όπου η ολική γραμμομοριακή συγκέντρωση $c = c_A + \dots$ είναι σταθερή. Η γενικότερη μορφή του πρώτου νόμου του Fick χωρίς τον περιορισμό της σταθερής ολικής γραμμομοριακής συγκέντρωσης δίνεται από τη σχέση:

$$J_A^M = -c \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial x} \quad (3.2)$$

όπου $x_A = c_A / c$ [-] είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A και $c = c_A + \dots$ [M/L³] είναι η ολική γραμμομοριακή συγκέντρωση. Αντίστοιχα ο πρώτος νόμος του Fick συναρτήσει του κλάσματος μάζας δίνεται από τη σχέση:

$$j_A^m = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} \quad (3.3)$$

όπου $\omega_A = \rho_A / \rho$ [-] είναι το κλάσμα μάζας του συστατικού A και $\rho = \rho_A + \dots$ [M/L³] είναι η ολική μαζική συγκέντρωση.

Ο Fick κατανοούσε πλήρως τη διαφορά μεταξύ της πραγματικής ισορροπίας (true equilibrium) και της σταθερής κατάστασης (steady state). Σε μεταγενέστερη εργασία του παρουσίασε τη σχέση (Fick, 1855b):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως δεύτερος νόμος του Fick και περιγράφει τη χωρική μεταβολή της συγκέντρωσης του συστατικού A λόγω διάχυσης σε συνάρτηση του χρόνου (δηλ. το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης στο ίδιο σημείο) σε καρτεσιανές συντεταγμένες με σταθερό συντελεστή μοριακής διάχυσης. Στην περίπτωση που ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι μια μεταβλητή που εξαρτάται από την καρτεσιανή συντεταγμένη x , ο δεύτερος νόμος του Fick δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\mathcal{D}_{AB}(x) \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] \quad (3.5)$$

Ο δεύτερος νόμος του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες για σταθερό και μεταβλητό συντελεστή μοριακής διάχυσης διατυπώνεται ως:

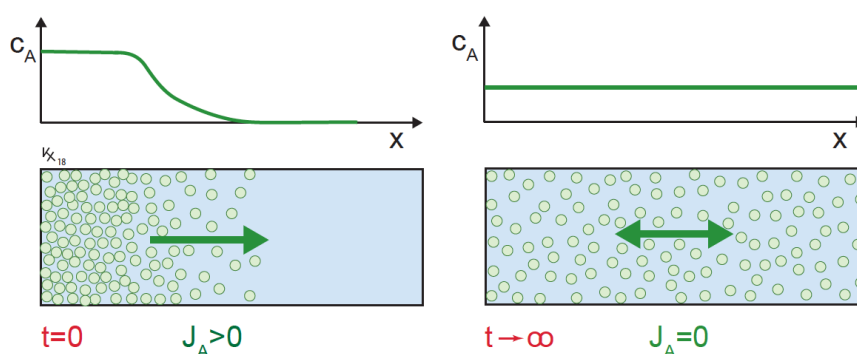
$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \mathcal{D}_{AB}(r) \frac{\partial c_A}{\partial r} \right] \quad (3.7)$$

αντίστοιχα, ενώ σε κυλινδρικές συντεταγμένες για σταθερό και μεταβλητό συντελεστή μοριακής διάχυσης δίνεται, αντίστοιχα, από τις σχέσεις:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mathcal{D}_{AB}(r) \frac{\partial c_A}{\partial r} \right] \quad (3.9)$$



Σχήμα 3.3: Η διάχυση του συστατικού A λαμβάνει χώρα ($J_A > 0$) όσο η βαθμίδα της συγκέντρωσης είναι αρνητική ($dc_A/dx < 0$).

Η διάχυση είναι η διεργασία με την οποία μεταφέρεται μάζα από ένα σημείο στο επόμενο, εξαιτίας της τυχαίας κίνησης των μορίων (random molecular motion). Επομένως, η διάχυση εξαρτάται από το μοριακό βάρος και δομή των μορίων και δεν είναι συνάρτηση της κατεύθυνσης (ίδια τιμή σε όλες τις κατευθύνσεις). Επίσης, η διάχυση λαμβάνει χώρα όσο υπάρχει διαφορά συγκέντρωσης (βλέπε Σχήμα 3.3) και δεν εξαρτάται από τη συνολική κίνηση του ρευστού.

Παράδειγμα 3.1

Αέριο υδρογόνο βρίσκεται σε ένα μεταλλικό δοχείο το οποίο είναι σφραγισμένο με μια πλαστική μεμβράνη. Η συγκέντρωση του υδρογόνου στο εσωτερικό του δοχείου είναι $c_{in}=0,005 \text{ kmol/m}^3$ και στην εξωτερική πλευρά της μεμβράνης είναι $c_{out}=0,0015 \text{ kmol/m}^3$. Το πάχος της πλαστικής μεμβράνης είναι $L=5 \text{ mm}$ και ο συντελεστής διμερούς διάχυσης του υδρογόνου στο πλαστικό είναι $\mathcal{D}_{AB}=0,009 \text{ m}^2/\text{s}$. Να βρεθεί ο ρυθμός μεταφοράς του υδρογόνου διά μέσου της πλαστικής μεμβράνης. Θεωρήστε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

Λύση:

Αρχίζουμε με τη γενικευμένη μορφή του πρώτου νόμου του Fick (3.1):

$$J_{H_2} = -D_{AB} \frac{\partial c_{H_2}}{\partial x}$$

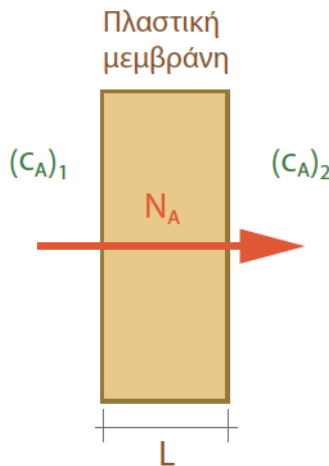
$$\Rightarrow N_{H_2} = J_{H_2} = -D_{AB} \frac{\Delta c_{H_2}}{\Delta x}$$

$$\Rightarrow N_{H_2} = -D_{AB} \frac{\Delta(c_{H_2})_{in} - (c_{H_2})_{out}}{L} = -\left(0,009 \frac{m^2}{s}\right) \frac{(0,0015 - 0,005) \text{ kmol/m}^3}{0,005 \text{ m}}$$

$$\Rightarrow N_{H_2} = 0,0063 \frac{\text{kmol}}{m^2 s} \bullet$$

Παράδειγμα 3.2

Μια λεπτή πλαστική μεμβράνη χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει το ήλιο από ένα ρεύμα αέριου μίγματος. Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης το ήλιο στην εσωτερική και εξωτερική πλευρά της μεμβράνης είναι $(c_A)_1=0,02$ και $(c_A)_2=0,005 \text{ kmol/m}^3$, αντίστοιχα (βλέπε Σχήμα Π3.2). Το πάχος της μεμβράνης είναι $L=1 \text{ mm}$ και ο διμερής συντελεστής διάχυσης του ηλίου στο πλαστικό είναι $D_{AB}=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Να βρεθεί ο ρυθμός μεταφοράς του ηλίου διά μέσου της μεμβράνης.



Σχήμα Π3.2: Διάχυση ηλίου διαμέσου πλαστικής μεμβράνης.

Λύση:

Βάσει του πρώτου νόμου του Fick (3.1) έχουμε:

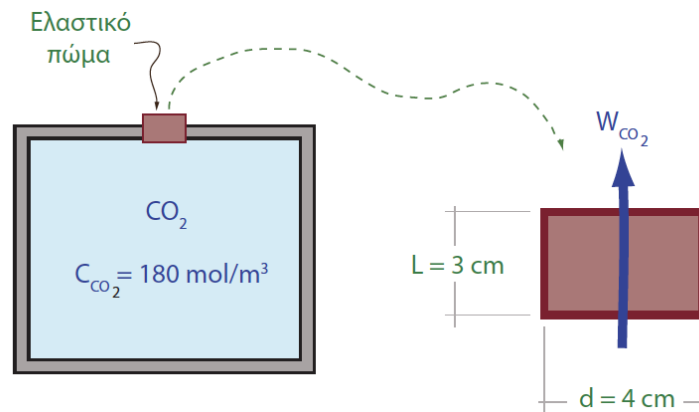
$$N_A = J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} \Rightarrow N_A = -D_{AB} \frac{\Delta c_A}{\Delta x}$$

$$\Rightarrow N_A = -D_{AB} \frac{(c_A)_2 - (c_A)_1}{L} = -\left(10^{-9} \frac{m^2}{s}\right) \frac{(0,005 - 0,02) \text{ kmol/m}^3}{0,001 \text{ m}}$$

$$\Rightarrow N_{A,x} = 1,5 \times 10^{-8} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 3.3

Ένα γυάλινο δοχείο περιέχει διοξείδιο του άνθρακα υπό πίεση. Το δοχείο σφραγίζεται με ένα κυλινδρικό ελαστικό πώμα διαμέτρου $d=4 \text{ cm}$ και πάχους $L=3 \text{ cm}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π3.3. Η γραμμομοριακή συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στο δοχείο είναι $c_{\text{CO}_2}=180 \text{ mol/m}^3$. Να βρεθεί ο αρχικός συνολικός ρυθμός απώλειας της μάζας του αερίου από το δοχείο διά μέσου του πώματος αν ο διμερής συντελεστής διάχυσης του διοξειδίου του άνθρακα στο ελαστικό πώμα είναι $\mathcal{D}_{AB}=1,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.



Σχήμα Π3.3: Γυάλινο δοχείο με κυλινδρικό ελαστικό πώμα. Το CO_2 διαχέεται διαμέσου του ελαστικού πώματος.

Λύση:

Θεωρούμε ότι η αρχική συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα έξω από το δοχείο είναι μηδενική. Επομένως, βάσει του νόμου του Fick, ο ρυθμός μεταφοράς του αερίου είναι:

$$N_{\text{CO}_2} = J_{\text{CO}_2} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{\Delta c_{\text{CO}_2}}{L} = -\left(1,1 \times 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right) \frac{(0 - 180) \text{ mol/m}^3}{0,03 \text{ m}}$$

$$\Rightarrow N_{\text{CO}_2} = 6,6 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

Ο αρχικός συνολικός ρυθμός απώλειας της μάζας του αερίου υπολογίζεται:

$$\left. \begin{array}{l} W_{\text{CO}_2} = N_{\text{CO}_2} S \\ S = \frac{\pi d^2}{4} \end{array} \right\} \Rightarrow W_{\text{CO}_2} = \left(6,6 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right) \frac{\pi (0,04 \text{ m})^2}{4}$$

$$\Rightarrow W_{\text{CO}_2} = 8,3 \times 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad \bullet$$

3.1.1 Διάχυση σε αέρια

Ο πιο απλή θεωρία για την κίνηση ενός αερίου βασίζεται στην τυχαία κίνηση των μορίων του αερίου. Η κινητική θεωρία των αερίων βασίζεται σε τρεις απλές παραδοχές: (1) το αέριο αποτελείται από μόρια ομοιόμορφης μάζας τα οποία βρίσκονται σε αδιάκοπη τυχαία κίνηση, (2) η μέση απόσταση που διανύουν τα μόρια μεταξύ διαδοχικών κρούσεων είναι πολύ μικρότερη της διαμέτρου των μορίων και (3) οι κρούσεις των μορίων είναι ελαστικές, δηλαδή η κινητική ενέργεια των μορίων διατηρείται μετά την κρούση (Atkins, 1978).

Βάσει της κλασικής κινητικής θεωρίας των αερίων ο συντελεστής μοριακής διάχυσης αερίων που αποτελούνται από μη-πολικά μόρια A και A*, τα οποία είναι απολύτως ίδια εκτός από το διαφορετικό συμβολισμό (τα A και A* θα μπορούσαν να είναι και ισότοπα, δηλαδή άτομα του ίδιου χημικού στοιχείου με διαφορετικό αριθμό νετρονίων στον πυρήνα τους), μπορεί να προσδιοριστεί με προσεγγιστική ακρίβεια 5% ως εξής (Bird et al., 2002, p. 526):

$$\mathcal{D}_{AA^*} = \frac{2}{3d_A^2 n_A} \left(\frac{k_B T}{\pi^3 m_A} \right)^{1/2} = \frac{2}{3d_A^2 \rho_A} \left(\frac{m_A k_B T}{\pi^3} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

όπου d_A [L] είναι η διάμετρος των μορίων, n_A [# / L³] ο συνολικός αριθμός των μορίων (A+A*) ανά μονάδα όγκου, ρ_A η *μαζική συγκέντρωση* (πυκνότητα μάζας) των μορίων (A+A*), $k_B = 1,381 \times 10^{-23}$ J/K η σταθερά Boltzmann, T [K] η απόλυτη θερμοκρασία και m_A [M] η μάζα του μορίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης αερίων $\mathcal{D}_{AA^*}$ ονομάζεται και *συντελεστής αυτοδιάχυσης*.

Όταν υπάρχει διάχυση μορίων αερίου A με μάζα έκαστο m_A [M] και διάμετρο d_A [L] σε διαφορετικό αέριο B με μάζα έκαστο m_B [M] και διάμετρο d_B [L], ο διμερής συντελεστής μοριακής διάχυσης αερίων $\mathcal{D}_{AB}$ περιγράφεται από τη σχέση (Present, 1958):

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{2}{3n\pi} \left[\frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \left(\frac{2}{d_A + d_B} \right)^2 \quad (3.11)$$

Μια πολύ καλύτερη προσέγγιση για το διμερή συντελεστή μοριακής διάχυσης σε αέρια παρέχει η σχέση Chapman-Enskog η οποία λαμβάνει υπόψη και την ενέργεια αλληλεπίδρασης των μορίων, δηλαδή τις δυνάμεις έλξης και απώθησης μεταξύ των μορίων A και B (Chapman and Cowling, 1970):

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0,001858}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{\mathcal{D},AB}} \left[T^3 \left(\frac{1}{(M.B.)_A} + \frac{1}{(M.B.)_B} \right) \right]^{1/2} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.12)$$

όπου $(M.B.)_A$ και $(M.B.)_B$ είναι το μοριακό βάρος των αερίων A και B, αντίστοιχα, P [atm] είναι η απόλυτη πίεση, σ_{AB} [Angstrom (Å)] η διάμετρος κρούσης, $\Omega_{\mathcal{D},AB}$ [-] το ολοκλήρωμα κρούσης, το οποίο είναι συνάρτηση της αδιάστατης θερμοκρασίας $k_B T / \varepsilon_{AB}$ και εξαρτάται από την ενέργεια αλληλεπίδρασης ε_{AB} [J]. Θα πρέπει να

σημειωθεί ότι οι παράμετροι σ_{AB} και ε_{AB} είναι αυτές που εμφανίζονται στη σχέση Lennard-Jones-(6-12) για το δυναμικό αλληλεπίδρασης, Φ_{AB} [J], μεταξύ των μορίων A και B (Jones, 1924a,b):

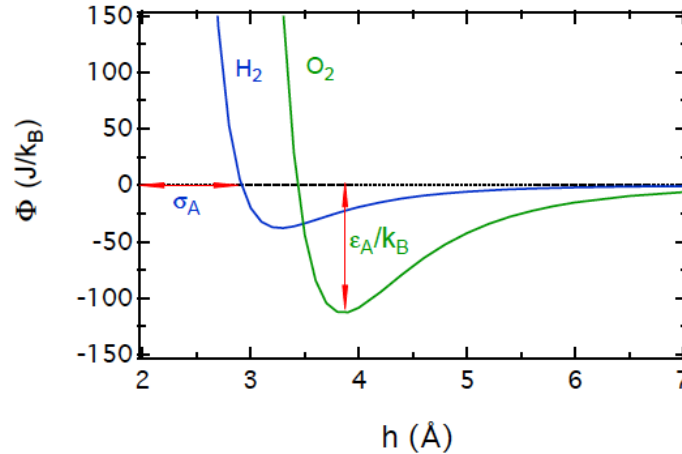
$$\Phi_{AB} = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{h} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{h} \right)^6 \right] \quad (3.13)$$

όπου h [L] είναι η απόσταση μεταξύ των μορίων A και B. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται διάφορες τιμές των παραμέτρων Lennard-Jones (σ_{AB} και ε_{AB}). Δύο παραδείγματα της κατανομής του ενεργειακού δυναμικού Lennard-Jones-(6-12) συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των μορίων φαίνονται στο Σχήμα 3.4. Επίσης, στον Πίνακα 3.2 δίνονται διάφορες τιμές για το ολοκλήρωμα κρούσης ($\Omega_{D,AB}$) ως συνάρτηση της αδιάστατης θερμοκρασίας $k_B T / \varepsilon_{AB}$. Εάν δεν υπάρχουν δεδομένα για συγκεκριμένα μείγματα αερίων, τότε χρησιμοποιούνται τιμές καθαρών συστατικών και συνδυαστικοί κανόνες για τον υπολογισμό της διαμέτρου κρούσης (Weissman and Mason, 1962):

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (3.14)$$

και της ενέργειας αλληλεπίδρασης (Weissman, 1964):

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (3.15)$$



Σχήμα 3.4: Ενεργειακό δυναμικό Lennard-Jones-(6-12) για ένα ζεύγος μορίων υδρογόνου με $\sigma_A = 2,915 \text{ \AA}$ και $\varepsilon_A / k_B = 38,0 \text{ K}$, καθώς και ένα ζεύγος μορίων οξυγόνου με $\sigma_A = 3,433 \text{ \AA}$ και $\varepsilon_A / k_B = 113,0 \text{ K}$.

Για την περίπτωση αέριου μίγματος που αποτελείται από δύο τύπους ισοτόπων ισχύουν οι σχέσεις $\sigma_{AA^*} = \sigma_A = \sigma_{A^*}$ και $\varepsilon_{AA^*} = \varepsilon_A = \varepsilon_{A^*}$. Αναγωγή σε διαφορετική T και P γίνεται με ικανοποιητική ακρίβεια από τη σχέση:

$$(\mathcal{D}_{AB})_{P_2, T_2} = (\mathcal{D}_{AB})_{P_1, T_1} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1,3} \frac{(\Omega_{D,AB})_1}{(\Omega_{D,AB})_2} \quad (3.16)$$

ή αν δεν υπάρχουν δεδομένα για τη διάμετρο κρούσης από τη σχέση:

$$\left(\mathcal{D}_{AB}\right)_{P_2, T_2} = \left(\mathcal{D}_{AB}\right)_{P_1, T_1} \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1,8} \quad (3.17)$$

Οι κρίσιμες τιμές (T_c , P_c , V_c) αντιστοιχούν στο κρίσιμο σημείο του αερίου, δηλαδή το σημείο συνύπαρξης υγρού και αερίου.

Πίνακας 3.1: Συντελεστές Lennard-Jones και κρίσιμες τιμές (T_c , P_c , V_c)[†]

Συστατικό	M.B. [g/mol]	σ_A [Å]	ε_A / k_B [K]	T_c [K]	P_c [atm]	V_c [cm ³ /g-mol]
Ελαφρά στοιχεία						
H ₂ (Υδρογόνο)	2,016	2,915	38,0	33,3	12,80	65,0
He (Ήλιο)	4,003	2,576	10,2	5,26	2,26	57,8
Ιδανικά αέρια						
Ne (Νέο)	20,183	2,789	35,7	44,5	26,9	41,7
Ar (Αργό)	39,948	3,432	122,4	150,7	48,0	75,2
Kr (Κρυπτό)	83,80	3,675	170,0	209,4	54,3	92,2
Xe (Ξένο)	131,30	4,009	234,7	289,8	58,0	118,8
Απλά πολυατομικά αέρια						
Αέρας	28,97	3,617	97,0	132,0	36,4	86,6
N ₂ (Αζωτο)	28,01	3,667	99,8	126,2	33,5	90,1
O ₂ (Οξυγόνο)	32,00	3,433	113,0	154,4	49,7	74,4
CO (Μονοξείδιο του άνθρακα)	28,01	3,590	110,0	132,9	34,5	93,1
CO ₂ (Διοξείδιο του άνθρακα)	44,01	3,996	190,0	304,2	72,8	94,1
NO (Μονοξείδιο του αζώτου)	30,01	3,470	119,0	180,0	64,0	57,0
N ₂ O (Υποξείδιο του αζώτου)	44,01	3,879	220,0	309,7	71,7	96,3
SO ₂ (Διοξείδιο του θείου)	64,06	4,026	363,0	430,7	77,8	122,0
F ₂ (Φθόριο)	38,00	3,653	112,0	-	-	-
Cl ₂ (Χλώριο)	70,91	4,115	357	417,0	76,1	124,0
Br ₂ (Βρώμιο)	159,82	4,268	520,0	584,0	102,0	144,0
I ₂ (Ιώδιο)	253,81	4,982	550,0	800,0	-	-
Υδρογονάνθρακες						
CH ₄ (Μεθάνιο)	16,04	3,780	154,0	191,1	45,8	98,7
CH≡CH (Αιθύνιο)	26,04	4,114	212,0	308,7	61,6	112,9
CH ₂ =CH ₂ (Αιθένιο)	28,05	4,228	216,0	282,4	50,0	124,0
C ₂ H ₆ (Αιθάνιο)	30,07	4,388	232,0	305,4	48,2	148,0
CH ₃ C≡CH (Προπύνιο)	40,06	4,742	261,0	394,8	-	-
CH ₃ CH=CH ₂ (Προπένιο)	42,08	4,766	275,0	365,0	45,5	181,0
C ₃ H ₈ (Προπάνιο)	44,10	4,934	273,0	369,8	41,9	200,0
n-C ₄ H ₁₀ (Βουτάνιο)	58,12	5,604	304,0	425,2	37,5	255,0
i-C ₄ H ₁₀ (Ισοβουτάνιο)	58,12	5,393	295,0	408,1	36,0	263,0
n-C ₅ H ₁₂ (Πεντάνιο)	72,15	5,850	326,0	469,5	33,2	311,0
i-C ₅ H ₁₂ (Ισοπεντάνιο)	72,15	5,812	327,0	460,4	33,7	306,0
C ₅ H ₁₂ (Νεοπεντάνιο ή διμεθυλοπροπάνιο)	72,15	5,759	312,0	433,8	31,6	303,0
n-C ₆ H ₁₄ (Εξάνιο)	86,18	6,264	342,0	507,3	29,7	370,0
n-C ₇ H ₁₆ (Επτάνιο)	100,20	6,663	352,0	540,1	27,0	432,0
n-C ₈ H ₁₈ (Οκτάνιο)	114,23	7,035	361,0	568,7	24,5	492,0
n-C ₉ H ₂₀ (Εννεάνιο)	128,26	7,463	351,0	594,6	22,6	548,0
C ₆ H ₁₂ (Κυκλοεξάνιο)	84,16	6,143	313,0	553,0	40,0	308,0
C ₆ H ₆ (Βενζόλιο)	78,11	5,443	387,0	562,6	48,6	260,0
Άλλες οργανικές ενώσεις						
CH ₃ Cl (Μεθυλοχλωρίδιο)	50,49	4,151	355,0	416,3	65,9	143,0
CH ₂ Cl ₂ (Μεθυλονοχλωρίδιο)	84,93	4,748	398,0	510,0	60,0	-

CHCl ₃ (Χλωροφόρμιο)	119,38	5,389	340,0	536,6	54,0	240,0
CCl ₄ (Τετραχλωράνθρακας)	153,82	5,947	323,0	556,4	45,0	276,0
C ₂ N ₂ (Κυανογόνο ή Δικυάνιο)	52,04	4,361	349,0	400,0	59,0	-
COS (Θειούχο καρβονύλιο)	60,07	4,130	336,0	378,0	61,0	-
CS ₂ (Διθειάθρακας)	76,14	4,483	467,0	552,0	78,0	170,0
CCl ₂ F ₂ (Διχλωροδιφθορομεθάνιο)	120,92	5,116	280,0	384,7	39,6	218,0

[†]Υιοθετημένο από τους Bird et al. (2002)

Πίνακας 3.2: Ολοκλήρωμα κρούσης[†]

$k_B T / \varepsilon_{AB}$ [-]	$\Omega_{D,AB}$ [-]	$k_B T / \varepsilon_{AB}$ [-]	$\Omega_{D,AB}$ [-]
0,30	2,649	2,7	0,9782
0,35	2,468	2,8	0,9682
0,40	2,314	2,9	0,9588
0,45	2,182	3,0	0,9500
0,50	2,066	3,1	0,9418
0,55	1,965	3,2	0,9340
0,60	1,877	3,3	0,9267
0,65	1,799	3,4	0,9197
0,70	1,729	3,5	0,9131
0,75	1,667	3,6	0,9068
0,80	1,612	3,7	0,9008
0,85	1,562	3,8	0,8952
0,90	1,517	3,9	0,8897
0,95	1,477	4,0	0,8845
1,00	1,440	4,1	0,8796
1,05	1,406	4,2	0,8748
1,10	1,375	4,3	0,8703
1,15	1,347	4,4	0,8659
1,20	1,320	4,5	0,8617
1,25	1,296	4,6	0,8576
1,30	1,274	4,7	0,8537
1,35	1,253	4,8	0,8499
1,40	1,234	4,9	0,8463
1,45	1,216	5,0	0,8428
1,50	1,199	6,0	0,8129
1,55	1,183	7,0	0,7898
1,60	1,168	8,0	0,7711
1,65	1,154	9,0	0,7555
1,70	1,141	10,0	0,7422
1,75	1,128	12,0	0,7202
1,80	1,117	14,0	0,7025
1,85	1,105	16,0	0,6878
1,90	1,095	18,0	0,6751
1,95	1,085	20,0	0,6640
2,00	1,075	25,0	0,6414
2,10	1,058	30,0	0,6235
2,20	1,042	35,0	0,6088
2,30	1,027	40,0	0,5964
2,40	1,013	50,0	0,5763
2,50	1,0006	75,0	0,5415
2,60	0,9890	100,0	0,5180

[†]Υιοθετημένο από τους Bird et al. (2002)

Παράδειγμα 3.4

Να υπολογίσετε το διμερή συντελεστή μοριακής διάχυσης $\mathcal{D}_{AB}$ για μεθάνιο (CH₄) σε αέρα όταν η θερμοκρασία είναι T=30 °C και πίεση P=0,987 atm=1 bar.

Λύση:

Από τον Πίνακα 3.1 γνωρίζουμε ότι για το μεθάνιο: $(M.B.)_A = 16,04$, $\sigma_A = 3,78 \text{ \AA}$ και $\varepsilon_A / k_B = 154,0 \text{ K}$ και για τον αέρα: $(M.B.)_B = 28,97$, $\sigma_B = 3,617 \text{ \AA}$ και $\varepsilon_B / k_B = 97,00 \text{ K}$. Για να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Chapman-Enskog πρέπει να βρεθούν οι τιμές για τη διάμετρο κρούσης (σ_{AB}) και το ολοκλήρωμα κρούσης ($\Omega_{D,AB}$). Η διάμετρος κρούσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \frac{3,78 + 3,617}{2} = 3,699 \text{ \AA}$$

Για το ολοκλήρωμα κρούσης απαιτείται η αδιάστατη θερμοκρασία $k_B T / \varepsilon_{AB}$, η οποία υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k_B} = \frac{\sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k_B} \frac{\varepsilon_B}{k_B}} = \sqrt{154 \times 97} = 122,22 \text{ K}$$

$$\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} \right) = \left(\frac{1}{122,22 \text{ K}} \right) (273,15 + 30) \text{ K} = 2,48$$

Η τιμή του ολοκληρώματος κρούσης υπολογίζεται προσεγγιστικά από τον Πίνακα 3.2 για $k_B T / \varepsilon_{AB} = 2,48$ να είναι: $\Omega_{D,AB} = 1,003$. Επομένως, ο συντελεστής μοριακής διάχυσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{AB} &= \frac{0,001858}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \left[T^3 \left(\frac{1}{(M.B.)_A} + \frac{1}{(M.B.)_B} \right) \right]^{1/2} \\ \Rightarrow \mathcal{D}_{AB} &= \frac{0,001858}{(0,987 \text{ atm})(3,699 \text{ \AA})^2 (1,003)} \left[(273,15 + 30 \text{ K})^3 \left(\frac{1}{16,04} + \frac{1}{28,97} \right) \right]^{1/2} \\ \Rightarrow \mathcal{D}_{AB} &= 0,22 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad \bullet \end{aligned}$$

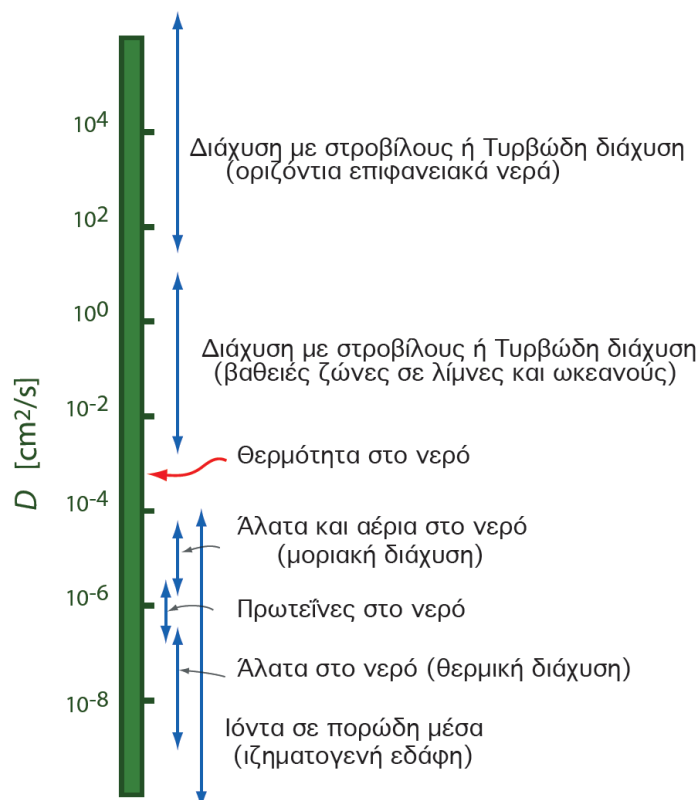
3.1.2 Διάχυση σε υγρά

Η διεργασία διάχυσης σε υγρά είναι πιο πολύπλοκη συγκριτικά με τα αέρια και παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τη σύσταση των υγρών. Οι συντελεστές διάχυσης γενικά είναι χαμηλότεροι στα υγρά παρά στα αέρια. Επίσης, λόγω της πολυπλοκότητας της διεργασίας της διάχυσης, οι συντελεστές μοριακής διάχυσης σε υγρά συνήθως προσδιορίζονται πειραματικά. Στο Σχήμα 3.5 συγκρίνεται το εύρος συντελεστών μοριακής διάχυσης σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα. Συντελεστές διαφόρων ιόντων στο νερό δίνονται στο Πίνακα 3.3. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ιόντα με μεγαλύτερο σθένος έχουν μικρότερο συντελεστή μοριακής διάχυσης.

Πίνακας 3.3: Συντελεστές μοριακής διάχυσης διαφόρων ιόντων σε νερό στους 25 °C. [†]

Κατιόν	$\mathcal{D}_{AB}$ [10^{-6} cm ² /s]	Ανιόν	$\mathcal{D}_{AB}$ [10^{-6} cm ² /s]
Υδρογόνο, H ⁺	93,1	Υδροξειδίο, OH ⁻	52,7
Νάτριο, Na ⁺	13,3	Φθόριο, F ⁻	14,6
Κάλιο, K ⁺	19,6	Χλώριο, Cl ⁻	20,6
Μαγνήσιο, Mg ²⁺	7,06	Βρώμιο, Br ⁻	20,1
Ασβέστιο, Ca ²⁺	7,93	Υδροθειικό, HS ⁻	17,3
Μαγγάνιο, Mn ²⁺	6,88	Δισανθρακικό, HCO ₃ ⁻	11,8
Σίδηρος, Fe ²⁺	7,19	Ανθρακικό, CO ₃ ²⁻	9,55
Σίδηρος, Fe ³⁺	6,07	Θειικό, SO ₄ ²⁻	10,7

[†]Υιοθετημένο από τους Li and Gregory (1974)

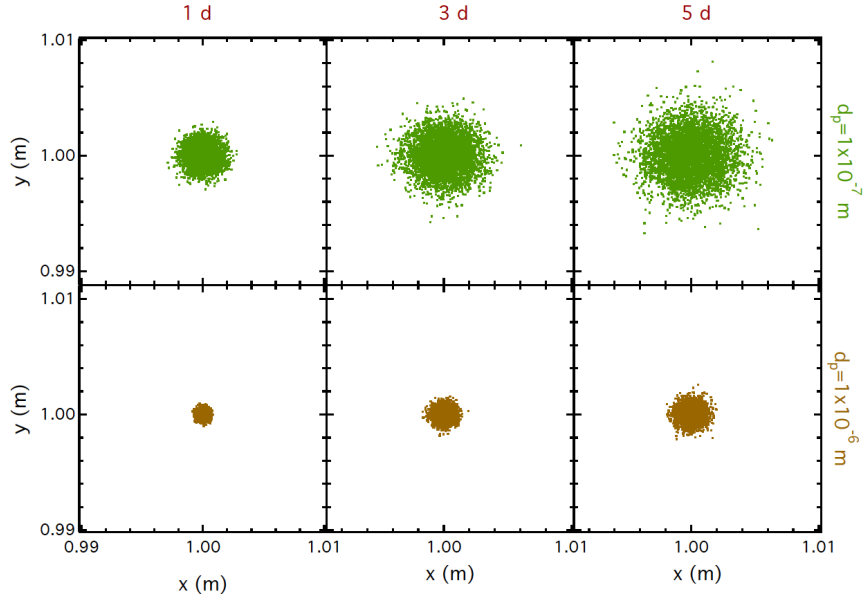


Σχήμα 3.5: Συντελεστές μοριακής διάχυσης σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα (Lerman, 1971).

Όταν δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία αξιόπιστες τιμές συντελεστών διάχυσης για συγκεκριμένο ζεύγος A και B, τότε θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαθέσιμες θεωρητικές ή εμπειρικές εξισώσεις για τον προσεγγιστικό υπολογισμό των συντελεστών. Μια από τις επικρατέστερες θεωρητικές σχέσεις για διάχυση αραιών διαλυμάτων (μικρή συγκέντρωση ή άπειρη αραιώση) σφαιρικών αιωρούμενων στερεών σωματιδίων A (π.χ. κολλοειδών σωματιδίων) σε ρευστό B είναι η εξίσωση Stokes-Einstein (Einstein, 1956; Polson, 1950; Bird et al., 2002, p. 529):

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{k_B T}{3\pi\mu_B d_p} \quad (3.18)$$

όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, μ_B το δυναμικό ιξώδες του ρευστού B και d_p είναι η διάμετρος των διαχεόμενων αιωρούμενων σωματιδίων. Σύμφωνα με την εξίσωση Stokes-Einstein, στο Σχήμα 3.6 φαίνεται ότι η διάχυση αιωρούμενων σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθος των σωματιδίων.



Σχήμα 3.6: Αριθμητική προσομοίωση διάχυσης αιωρούμενων σωματιδίων με διαφορετικές διαμέτρους (πάνω σειρά: $d_p = 1 \times 10^{-7}$ m και κάτω σειρά: $d_p = 1 \times 10^{-6}$ m). Η πηγή των σωματιδίων είναι στιγμιαία και σημειακή ($x=1$ m, $y=1$ m). Απεικονίζεται η θέση 1000 σωματιδίων σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές (1, 3 και 5 μέρες).

Η εξίσωση Stokes-Einstein εξαγεται χρησιμοποιώντας τη σχέση του Stokes που δίνει την οπισθέλκουσα δύναμη για ένα μικρό σφαιρικό σωματίδιο (Bird et al., 2002):

$$F_D = 3\pi\mu_w d_p v \quad (3.19)$$

όπου v είναι η ταχύτητα με την οποία το σωματίδιο κινείται, εξαιτίας της διάχυσης, μια μέση απόσταση $\bar{x}$ σε χρονική περίοδο t :

$$v = \frac{\bar{x}}{t} \quad (3.20)$$

Το έργο που παράγεται με τη διάχυση του σωματιδίου ισούται με την οπισθέλκουσα δύναμη επί την απόσταση που διανύει, ή αντίστοιχα $F_D \bar{x}$. Επίσης, η διαθέσιμη θερμική ενέργεια για την κίνηση αυτή του σωματιδίου είναι $k_B T$. Επομένως, μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$k_B T = F_D \bar{x} \quad (3.21)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.19) στην (3.21) δίνει:

$$k_B T = (3\pi\mu_w d_p v) \bar{x} \quad (3.22)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.20) και (3.22) προκύπτει τελικά η επιθυμητή εξίσωση Stokes-Einstein:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{\bar{x}^2}{t} = \frac{k_B T}{3\pi\mu_B d_p} \quad (3.23)$$

Μια άλλη πολύ χρήσιμη εξίσωση υπολογισμού του συντελεστή μοριακής διάχυσης σε υγρά είναι η σχέση Wilke-Chang, η οποία είναι μια εμπειρική μετατροπή της εξίσωσης Stokes-Einstein που δίνει το μοριακό συντελεστή διάχυσης του διαχεόμενου μορίου A στο διαλύτη B και είναι βασισμένη σε συσχετίσεις ενός μεγάλου αριθμού πειραματικών δεδομένων αραιών διαλυμάτων A σε διαλύτη B (Wilke, 1949; Wilke and Chang, 1955):

$$\mathcal{D}_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{\left[\psi_B (M.B.)_B \right]^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.24)$$

όπου ψ_B είναι μια παράμετρος που χαρακτηρίζει την τάση του διαλύτη B να δημιουργεί συσσωματώματα, μ_B το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (διαλύτη B) σε μονάδες centipoise (1 poise = 0,1 N·s/m²), T η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς K, $(M.B.)_B$ το μοριακό βάρος του B και $V_A = (M.B.)_A / \rho_A$ ο μοριακός όγκος του A στο κανονικό σημείο βρασμού σε μονάδες cm³/mol. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η (3.24) για να είναι διαστατικά ομοιογενής εξίσωση οι παράμετροι θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με τις σωστές προτεινόμενες μονάδες. Επίσης, η εμπειρική σχέση (3.24) ισχύει μόνο για αραιές συγκεντρώσεις των διαχεόμενων μορίων A στο διαλύτη B. Οι Wilke και Chang προτείνουν τιμές του ψ_B για το νερό 2,6, τη μεθανόλη 1,9 την αιθανόλη 1,5 και 1,0 για τους υδρογονάνθρακες: βενζόλιο, αιθέρα, επτάνιο και άλλους διαλύτες που δεν δημιουργούν συσσωματώματα (Reid et al., 1977, p.568; Bird et al., 2002, p.530). Εάν δεν υπάρχουν πειραματικά στοιχεία για τον υπολογισμό του μοριακού όγκου V_A οι Reid et al. (1977, p.568) προτείνουν να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος των προστιθέμενων όγκων του Le Bas (1915) ή η μέθοδος των Tyn and Calus (1975). Τιμές του μοριακού όγκου V_A διαφόρων ουσιών και στοιχείων δίνονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Μοριακός όγκος για διάφορα στοιχεία και ουσίες[†]

Στοιχείο/ουσία	V_A (cm ³ /mol)	Στοιχείο/ουσία	V_A (cm ³ /mol)
Αέρας (Air)	<29,9>	Κασσίτερος (Tin)	<42,3>
Αζωτο (Nitrogen)	<15,6>	Κυκλοεξάνιο (Cyclohexane)	117
Αιθυλένιο (Ethylene)	49,4	Μεθάνιο (Methane)	37,7
Ακετόνη (Acetone)	77,5	Μεθανόλη (Methanol)	42,5
Αμμωνία (Ammonia)	25,0	Μυρμηκικό μεθύλιο (Methyl formate)	62,8
Άνθρακας (Carbon)	<14,8>	Νερό (Water)	18,7
Αντιμόνιο (Antimony)	<34,2>	Οξυγόνο (oxygen)	<7,4>
Αρσενικό (Arsenic)	<30,5>	Οξικό οξύ (Acetic acid)	64,1
Βανάδιο (Vanadium)	<32,0>	Προπάνιο (Propane)	74,5

Βενζόλιο (Benzene)	96,5	n-Προπυλική αλκοόλη (n-Propyl alcohol)	81,8
Βισμούθιο (Bismuth)	<48,0>	Πυρίτιο (Silicon)	<32,0>
Βρώμιο (Bromide)	<27,0>	Τετραχλωράνθρακας (Carbon tetrachloride)	102,0
Βρωμοβενζόλιο (Bromobenzene)	120,0	Τιτάνιο (Titanium)	<35,7>
Γερμάνιο (Germanium)	<34,5>	Φθόριο (Fluorine)	<8,7>
Διμεθυλαιθέρας (Dimethyl ether)	63,8	Φώσφορος (Phosphorous)	<27,0>
Διμεθυλικό σουλφίδιο (Diethyl sulfide)	118,0	Υδράργυρος (Mercury)	<19,0>
Διοξείδιο του θείου (Sulfur dioxide)	43,8	Υδρογόνο (Hydrogen)	<7,15>
Διχλωροδιφθορομεθάνιο (Dichlorodifluoromethane)	80,7	Υδροχλωρικό οξύ (Hydrochloric acid)	30,6
Επτάνιο (Heptane)	162,0	Φθοροβενζόλιο (Fluorobenzene)	102,0
Θείο (sulfur)	<25,6>	Χλώριο (Chlorine)	45,5
Ισοβουτυρικό οξύ (Isobutyric acid)	109,0	Χλωροβενζόλιο (Chlorobenzene)	115,0
Ιώδιο (iodine)	<37,0>	Χρώμιο (Chromium)	<27,4>
Ιωδοβενζόλιο (Iodobenzene)	130,0	Ψευδάργυρος (Zinc)	<20,4>

*Υιοθετημένο από τους Reid et al. (1977, p.59). Οι τιμές είναι υπολογισμένες πειραματικά εκτός από αυτές που δίνονται μέσα σε γωνιώδεις αγκύλες, <>, οι οποίες βασίζονται στη μέθοδο Le Bas (1915).

Μια βελτιωμένη παραλλαγή της εξίσωσης Wilke-Chang (3.24) για το συντελεστή μοριακής διάχυσης είναι η εξίσωση Hayduk-Laudie η οποία βασίζεται σε πειραματικές μετρήσεις μοριακής διάχυσης 87 διαφορετικών οργανικών ενώσεων διαλυμένων σε νερό (Hayduk and Laudie, 1974):

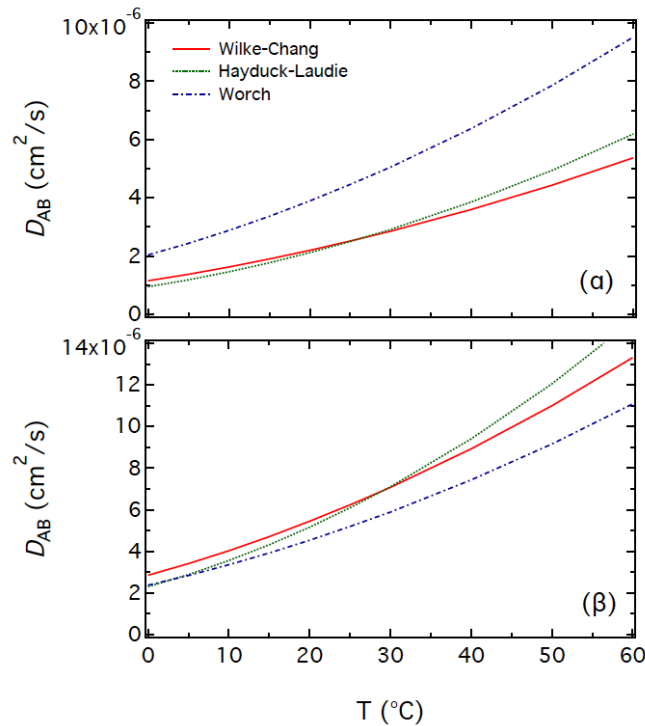
$$D_{AB} = \frac{13,26 \times 10^{-5}}{\mu_B^{1,4} V_A^{0,589}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.25)$$

όπου μ_B είναι το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (διαλύτη B) σε μονάδες centipoise και $V_A = (\text{M.B.})_A / \rho_A$ ο μοριακός όγκος του A στο κανονικό σημείο βρασμού σε μονάδες cm^3/mol .

Άλλη μια αρκετά απλουστευμένη εμπειρική εξίσωση για τον υπολογισμό του συντελεστή μοριακής διάχυσης προτάθηκε από τον Worch (1993), η οποία δεν είναι συνάρτηση του V_A , αλλά του μοριακού βάρους του A (Grathwohl, 1998, p.26):

$$D_{AB} = \frac{3,59 \times 10^{-7}}{\mu_B (\text{M.B.})_A^{0,53}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.26)$$

όπου μ_B είναι το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (διαλύτη B) σε μονάδες centipoise και $(\text{M.B.})_A$ το μοριακό βάρος του A.



Σχήμα 3.6: Τρεις διαφορετικοί συντελεστές μοριακής διάχυσης για τους ιχνηθέτες (α) κόκκινο χρώμα ζαχαροπλαστικής (azorubine ή carmoisine food color) με $(M.B.)_A = 502,44 \text{ g/mol}$ και $\rho_A = 0,45 \text{ g/cm}^3$ και (β) ουρανίνη (uranine) με $(M.B.)_A = 376,28 \text{ g/mol}$ και $\rho_A = 1,53 \text{ g/cm}^3$ σε νερό συναρτήσει της θερμοκρασίας T . Οι τιμές του μ_w σε διάφορες θερμοκρασίες βρίσκονται στον Πίνακα 2.2.

Είναι προφανές ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας μια και το δυναμικό ιξώδες του νερού που υπεισέρχεται στις εξισώσεις εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στο Σχήμα 3.6 απεικονίζεται η συσχέτιση μεταξύ $\mathcal{D}_{AB}$ και T για δύο διαφορετικούς ιχνηθέτες χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Wilke-Chang (3.24), Hayduk-Laudie (3.25) και Worch (3.26). Οι εξισώσεις Wilke-Chang και Hayduk-Laudie δίνουν παρόμοια αποτελέσματα.

Παράδειγμα 3.5

Χρησιμοποιώντας τη θεωρητική σχέση Stokes-Einstein, να εξαχθεί η αναλυτική εξίσωση για το χαρακτηριστικό χρόνο διάχυσης ενός μικρού σφαιρικού σωματιδίου σε μέση απόσταση ίση με τη διάμετρο του σωματιδίου, $\bar{x} = d_p$.

Λύση:

Ο χαρακτηριστικός χρόνος διάχυσης βρίσκεται με απλή αντικατάσταση του $\bar{x} = d_p$ στην εξίσωση (3.23) και λύνοντας ως προς t

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{\bar{x}^2}{t} = \frac{d_p^2}{t} = \frac{k_B T}{3\pi\mu_B d_p}$$

$$\Rightarrow t = \frac{3\pi\mu_B d_p^3}{k_B T} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 3.6

Ο βακτηριοφάγος ΦΧ174 έχει συμπεριφορά αντιπροσωπευτική των παθογόνων ιών και χρησιμοποιείται από τους επιστήμονες ως ιός μοντέλο. Να βρεθεί ο χρόνος διάχυσης ενός ιού ΦΧ174 σε μια μέση απόσταση ίση με $\bar{x}=2$ mm στους 5 °C. Θεωρείστε ότι ο ΦΧ174 έχει διάμετρο $d_p=26$ nm.

Λύση:

Από τη θεωρητική σχέση Stokes-Einstein (3.23) γνωρίζουμε ότι

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{\bar{x}^2}{t} = \frac{k_B T}{3\pi\mu_B d_p}$$

και λύνοντας ως προς t , βρίσκεται η εξίσωση που περιγράφει το χαρακτηριστικό χρόνο διάχυσης

$$\Rightarrow t = \frac{3\pi\mu_B \bar{x}^2 d_p}{k_B T}$$

$$\Rightarrow t = \frac{3\pi(1,518 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2)(2 \times 10^{-3} \text{ m})^2(26 \times 10^{-9} \text{ m})}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(273 + 5 \text{ K})}$$

$$\Rightarrow t = 3,88 \times 10^5 \text{ s} = 4,49 \text{ d} \bullet$$

Παράδειγμα 3.7

Χρησιμοποιώντας την εμπειρική σχέση Wilke-Chang, να υπολογίσετε το συντελεστή μοριακής διάχυσης του οξικού οξέος σε αραιό υδατικό διάλυμα στους 15 °C. Η πυκνότητα του καθαρού οξικού οξέος στο κανονικό σημείο βρασμού είναι 0,937 g/cm³.

Λύση:

Για την εμπειρική σχέση Wilke-Chang:

$$\mathcal{D}_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{[\psi_B(\text{M.B.})_B]^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}}$$

όπου το διαχεόμενο Α είναι το οξικό οξύ (CH₃COOH) και ο διαλύτης Β το νερό (H₂O) γνωρίζουμε ότι $\psi_B = \psi_{\text{H}_2\text{O}} = 2,6$ και από τον Πίνακα 2.2 βρίσκουμε ότι το δυναμικό ιξώδες του νερού στους 15 °C είναι $\mu_w = 1,139 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$. Επομένως, το δυναμικό ιξώδες σε cp (centipoise) είναι:

$$\mu_B = \left(1,139 \times 10^{-3} \frac{\text{N}\cdot\text{s}}{\text{m}^2}\right) \left(\frac{1 \text{ cp}}{0,001 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2}\right) = 1,139 \text{ cp}$$

Από τον περιοδικό πίνακα των στοιχείων βρίσκεται το μοριακό βάρος του νερού:

$$(M.B.)_{H_2O} = 2 \times 1,0079 + 15,9994 = 18,0152 \frac{g}{mol}$$

και του οξικού οξέος:

$$(M.B.)_{CH_3COOH} = 2 \times 12,011 + 2 \times 15,9994 + 4 \times 1,0079 = 60,0524 \frac{g}{mol}$$

Ο μοριακός όγκος του CH_3COOH είναι:

$$V_{CH_3COOH} = \frac{(M.B.)_{CH_3COOH}}{\rho_{CH_3COOH}} = \frac{60,0524 \text{ g/mol}}{0,937 \text{ g/cm}^3} = 64,0901 \frac{cm^3}{mol}$$

Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται ως εξής:

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(2,6 \times 18,0152)^{1/2} (273,15 + 15)}{(1,139)(64,0901)^{0,6}}$$

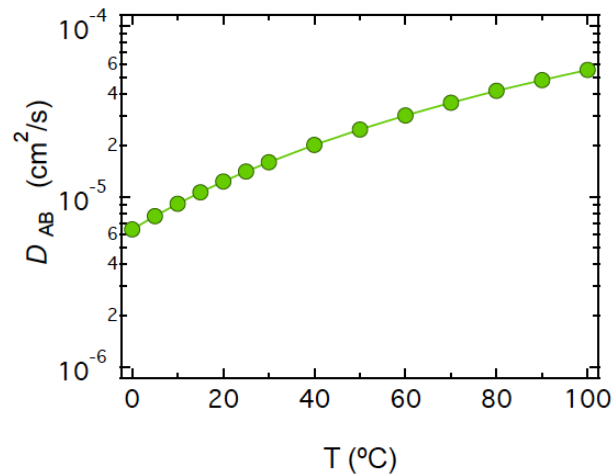
$$\Rightarrow D_{AB} = 1,06 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \quad \bullet$$

3.1.3 Επίδραση θερμοκρασίας στο συντελεστή διάχυσης

Όπως και στα αέρια έτσι και στα υγρά, ο συντελεστής διάχυσης έχει την τάση να αυξάνει με τη θερμοκρασία. Από την εμπειρική σχέση Wilke-Chang (3.24) παρατηρούμε ότι ο D_{AB} είναι ανάλογος του λόγου T/μ_B , όπου μ_B είναι το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (διαλύτης B). Αναγωγή του συντελεστή διάχυσης ενός διαχεόμενου μορίου A σε ρευστό B, από μία θερμοκρασία (T_1) σε μία άλλη (T_2), γίνεται με ικανοποιητική ακρίβεια χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$\frac{(D_{AB})_{T_2}}{(D_{AB})_{T_1}} = \frac{T_2/(\mu_B)_{T_2}}{T_1/(\mu_B)_{T_1}} \quad (3.27)$$

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο συντελεστή διάχυσης οξικού οξέος σε αραιό υδατικό διάλυμα, βάσει της παραπάνω εξίσωσης, παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 3.7, γνωρίζοντας ότι $D_{AB} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ στους 15°C και χρησιμοποιώντας τις τιμές του δυναμικού ιξώδους του νερού (μ_w) στις διάφορες θερμοκρασίες που αναφέρονται στον Πίνακα 2.2. Όπως είναι αναμενόμενο D_{AB} αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.7: Συμπεριφορά του συντελεστή διάχυσης του οξικού οξέος, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Παράδειγμα 3.8

Να βρεθεί ο διμερής συντελεστής μοριακής διάχυσης του χλωρίου (Cl⁻) στο νερό στους 80 °C, γνωρίζοντας ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης του χλωρίου στο νερό στους 25 °C είναι $\mathcal{D}_{AB} = 20,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Λύση:

Από τον Πίνακα 2.2 βρίσκουμε ότι το δυναμικό ιξώδες του νερού στους 25 °C είναι $\mu_w = 0,890 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ ενώ στους 80 °C είναι $\mu_w = 0,354 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$. Εάν θεωρήσουμε ότι $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ και $T_2 = 80 \text{ }^\circ\text{C} = 353,15 \text{ K}$, τότε ισχύει:

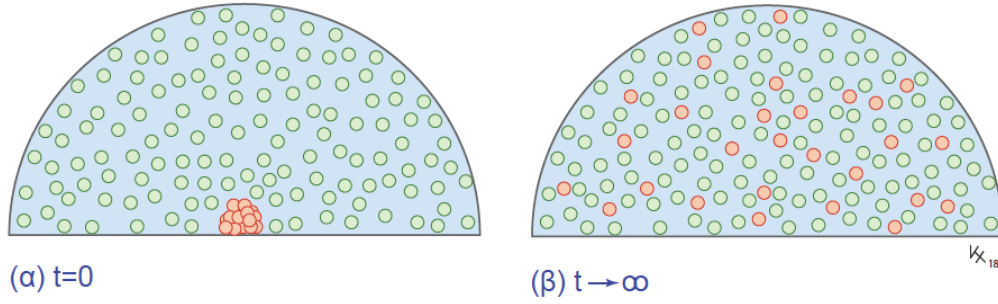
$$\frac{(\mathcal{D}_{AB})_{T_2}}{(\mathcal{D}_{AB})_{T_1}} = \frac{T_2/(\mu_B)_{T_2}}{T_1/(\mu_B)_{T_1}} \Rightarrow (\mathcal{D}_{AB})_{T_2} = (\mathcal{D}_{AB})_{T_1} \left[\frac{T_2/(\mu_B)_{T_2}}{T_1/(\mu_B)_{T_1}} \right]$$

$$\Rightarrow (\mathcal{D}_{AB})_{T_2} = \left(20,6 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \left[\frac{353,15\text{K}/0,354 \times 10^{-3} (\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2)}{298,15\text{K}/0,890 \times 10^{-3} (\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2)} \right]$$

$$\Rightarrow (\mathcal{D}_{AB})_{T_2} = 6,1 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad \bullet$$

3.1.4 Συντελεστής διάχυσης σε δυαδικά διαλύματα

Για δυαδικά διαλύματα όπου ένα συστατικό A διαχέεται σε συστατικό B (βλέπε Σχήμα 3.8), όπως είναι αναμενόμενο, ο συντελεστής διάχυσης μεταβάλλεται ανάλογα με τη σύσταση σε A και B του υγρού διαλύματος. Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη συγκέντρωση δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί θεωρητικά, αλλά συνήθως υπολογίζεται με διάφορες εμπειρικές σχέσεις (Λυγερού κ.α., 2005).



Σχήμα 3.8: Διάχυση συστατικού A (κόκκινοι κύκλοι) σε συστατικό B (πράσινοι κύκλοι) για δύο διαφορετικές χρονικές στιγμές: (α) αρχικά και (β) αρκετά αργότερα.

Για την περίπτωση που ο διμερής συντελεστής διάχυσης διαλύματος, $\mathcal{D}_{AB}^*$, μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με το γραμμομοριακό κλάσμα της διαχεόμενης ουσίας, x_A , τότε μπορεί να υπολογιστεί ως μια απλή μέση αριθμητική τιμή, ως εξής (Taylor and Krishna, 1993):

$$\mathcal{D}_{AB}^* = \mathcal{D}_{BA} x_A + \mathcal{D}_{AB} x_B \quad (3.28)$$

όπου $\mathcal{D}_{AB}$ είναι ο διμερής συντελεστής διάχυσης του A σε πολύ μικρή συγκέντρωση (άπειρη αραιώση) σε διαλύτη B, και $\mathcal{D}_{BA}$ ο διμερής συντελεστής διάχυσης του B σε πολύ μικρή συγκέντρωση σε διαλύτη A. Συχνά για τον υπολογισμό του διμερή συντελεστή διάχυσης, $\mathcal{D}_{AB}^*$, χρησιμοποιείται και η μέση γεωμετρική τιμή, ως εξής (Vignes, 1966):

$$\mathcal{D}_{AB}^* = (\mathcal{D}_{BA})^{x_A} (\mathcal{D}_{AB})^{x_B} \quad (3.29)$$

Η τιμή του συντελεστή $\mathcal{D}_{AB}^*$ υπολογίζεται αρκετά καλύτερα όταν το δυναμικό ιξώδες του διαλύματος (μ_{AB}) είναι γνωστό, χρησιμοποιώντας τη μέση γεωμετρική τιμή του γινομένου του δυναμικού ιξώδους με το διμερή συντελεστή διάχυσης του διαλύματος, ως εξής (Vignes, 1966; Reid et al., 1977):

$$\mu_{AB} \mathcal{D}_{AB}^* = (\mu_A \mathcal{D}_{BA})^{x_A} (\mu_B \mathcal{D}_{AB})^{x_B} \quad (3.30)$$

Μια παραλλαγή της παραπάνω συσχέτισης η οποία δίνει καλά αποτελέσματα σε αραιά δυαδικά διαλύματα είναι η (Dullien and Asfour, 1985):

$$\frac{\mathcal{D}_{AB}^*}{\mu_{AB}} = \left(\frac{\mathcal{D}_{BA}}{\mu_A} \right)^{x_A} \left(\frac{\mathcal{D}_{AB}}{\mu_B} \right)^{x_B} \quad (3.31)$$

Για συγκεκριμένα συστήματα, οποιοδήποτε από τις παραπάνω συσχετίσεις, ή ακόμη και άλλα μοντέλα, μπορεί να δώσει πολύ καλά αποτελέσματα. Σε κάθε περίπτωση συνιστάται ο έλεγχος των αποτελεσμάτων της συσχέτισης με πειραματικά δεδομένα, όποτε αυτό είναι δυνατό.

Ο συντελεστής διάχυσης σε πυκνά (μη αραιά) δυαδικά διαλύματα είναι αρκετά διαφορετικός από ότι σε ιδανικά (αραιά) δυαδικά διαλύματα (Μαρκόπουλος, 1997). Στην περίπτωση που το υγρό διάλυμα δεν συμπεριφέρεται ως ιδανικό διάλυμα, τότε ο συντελεστής διάχυσης χρειάζεται μια διόρθωση για την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά και η προτεινόμενη εξίσωση είναι η (Taylor and Krishna, 1993):

$$\mathcal{D}_{AB(d)}^* = \mathcal{D}_{AB}^* \Gamma_{AB} \quad (3.32)$$

όπου Γ_{AB} [-] είναι ο θερμοδυναμικός συντελεστής δυαδικού συστήματος ο οποίος ορίζεται ως:

$$\Gamma_{AB} = 1 + \left. \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right|_{\Sigma} = 1 + x_A \left. \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A} \right|_{\Sigma} \quad (3.33)$$

όπου έχει χρησιμοποιηθεί η σχέση $\partial \ln x_A = \partial x_A / x_A$, το σύμβολο Σ χρησιμοποιείται για να υποδείξει ότι η παράγωγος του $\ln \gamma_A$ ως προς γραμμομοριακό κλάσμα x_A , του διαχεόμενου συστατικού A, πρέπει να πραγματοποιηθεί υπό τον περιορισμό ότι $x_A + x_B = 1$ και γ_A [-] είναι ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού A. Για ορισμένα ιδανικά συστήματα ο συντελεστής ενεργότητας για το συστατικό A υπολογίζεται με τη σχέση (Taylor and Kooijman, 1991):

$$\ln \gamma_A = A_V x_B^2 \quad (3.34)$$

όπου A_V [-] είναι μια εμπειρική παράμετρος. Εάν αντικαταστήσουμε το γραμμομοριακό κλάσμα x_B με $1 - x_A$ και παραγοντοποιήσουμε ως προς το x_A , βρίσκουμε:

$$\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A} = -2A_V(1 - x_A) = -2A_V x_B \quad (3.35)$$

και αντικατάσταση της εξίσωσης (3.35) στην (3.33) δίνει:

$$\Gamma_{AB} = 1 - 2A_V x_A x_B \quad (3.36)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία υπάρχουν και πολλά άλλα αρκετά πιο πολύπλοκα μοντέλα για το θερμοδυναμικό συντελεστή Γ_{AB} (Taylor and Kooijman, 1991).

Παράδειγμα 3.9

Να βρεθεί ο διμερής συντελεστής μοριακής διάχυσης για το δυαδικό διάλυμα ακετόνης (C_3H_6O)-βενζόλιου (C_6H_6) με σύσταση (A) ακετόνη: $x_A = 0,6$ και (B) βενζόλιο: $x_B = 0,4$, στους 25 °C, γνωρίζοντας τους διμερείς συντελεστές διάχυσης σε άπειρη αραιώση $\mathcal{D}_{AB}^* = 2,75 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\mathcal{D}_{BA}^* = 4,15 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ και την εμπειρική παράμετρο $A_V = 0,269$.

Λύση:

Το συγκεκριμένο δυαδικό διάλυμα ακετόνης-βενζόλιου δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό, άρα ο συντελεστής διάχυσης θα χρειαστεί διόρθωση για την απόκλιση από

την ιδανική συμπεριφορά. Πρώτα υπολογίζεται ο διμερής συντελεστής διάχυσης του διαλύματος:

$$\mathcal{D}_{AB}^* = (\mathcal{D}_{BA})^{x_A} (\mathcal{D}_{AB})^{x_B} = \left(2,75 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)^{0,6} \left(4,15 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)^{0,4}$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}_{AB}^* = 3,24 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο θερμοδυναμικός συντελεστής του δυαδικού συστήματος:

$$\Gamma_{AB} = 1 - 2A_V x_A x_B = 1 - 2(0,269)(0,6)(0,4)$$

$$\Gamma_{AB} = 0,871$$

Επομένως ο διμερής συντελεστής μοριακής διάχυσης για το διάλυμα ακετόνης-βενζόλιου βρίσκεται ως εξής:

$$\mathcal{D}_{AB(d)}^* = \mathcal{D}_{AB}^* \Gamma_{AB} = \left(3,24 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) (0,871)$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}_{AB(d)}^* = 2,82 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad \bullet$$

3.1.5 Διάχυση σε πορώδες στερεό

Σε πορώδη μέσα η διαδικασία της διάχυσης δεν προοδεύει τόσο γρήγορα όσο στο νερό γιατί τα ιόντα (διαλυμένες στο νερό ουσίες) ή τα αιωρούμενα στερεά ακολουθούν μακρύτερες πορείες (γραμμές ροής) καθώς μετακινούνται ολόγυρα από τους κόκκους άμμου (πληρωτικό υλικό). Επιπλέον, η μοριακή διάχυση υφίσταται μόνο μέσα στα διάκενα (πόρους) όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9. Επομένως, ο αποτελεσματικός (πραγματικός) συντελεστής μοριακής διάχυσης εκφράζει τη μοριακή διάχυση σε ένα πορώδες μέσο και δίνεται από τη σχέση:

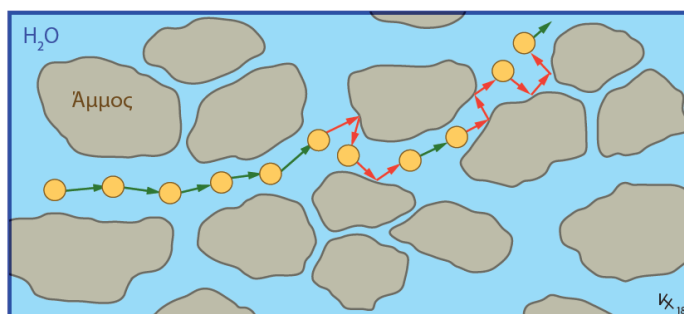
$$\mathcal{D}_{AB,e} = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\tau} \quad (3.37)$$

όπου τ είναι το δαιδαλώδες των πόρων (tortuosity):

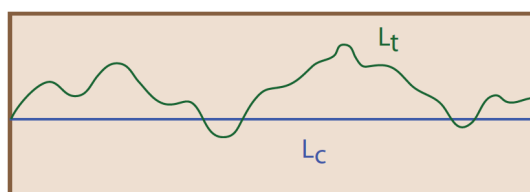
$$\tau = \left(\frac{L_t}{L_c} \right)^2 \quad (3.38)$$

όπου L_t είναι το πραγματικό μήκος της γραμμής ροής και L_c το χαρακτηριστικό μήκος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10, το πραγματικό μήκος της γραμμής ροής είναι μεγαλύτερο από το χαρακτηριστικό μήκος του πορώδους μέσου ($L_t > L_c$). Επομένως, η αποτελεσματική (πραγματική) μοριακή διάχυση είναι μικρότερη της μοριακής διάχυσης ($\mathcal{D}_{AB,e} < \mathcal{D}_{AB}$). Τυπικές τιμές του δαιδαλώδους των πόρων είναι $\tau=1,4$ για πορώδη μέσα τα οποία αποτελούνται από άμμο και $\tau=10$ για πορώδη μέσα από άργιλο (de Marsily, 1986, p.233). Εν γένει, το δαιδαλώδες των πόρων για ετερογενή πορώδη

μέσα δεν μπορεί να υπολογιστεί εύκολα με τυπικές πειραματικές διαδικασίες. Συχνά ο συντελεστής τ υπολογίζεται έμμεσα από πειράματα μεταφοράς μάζας με συντηρητικούς ιχνηθέτες.



Σχήμα 3.9: Διάχυση σε πορώδες στερεό όπου μερικές κινήσεις ενός αιωρούμενου σωματιδίου (κόκκινα βελάκια) περιορίζονται από την ύπαρξη του στερεού σκελετού.



Σχήμα 3.10: Χαρακτηριστικό μήκος πορώδους, L_c , και πραγματικό μήκος γραμμής ροής, L_t .

Στη βιβλιογραφία έχουν δημοσιευτεί αρκετά εμπειρικά μοντέλα για το δαιδαλώδες των πόρων (Garrouch et al., 2001). Το πλέον συνηθισμένο μοντέλο είναι του Bruggeman (1935):

$$\tau = n^{1-\alpha} \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (3.39)$$

όπου n [-] είναι το πορώδες (ποσοστό του στερεού πετρώματος ή εδάφους που είναι κενός χώρος) και α [-] ο αδιάστατος εκθέτης Bruggeman, ο οποίος συνήθως λαμβάνει την τιμή $\alpha \approx 1.5$ (Pisani, 2011). Το μοντέλο Bruggeman είναι βασισμένο στο συντελεστή μοριακής διάχυσης και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές μεταφοράς μάζας σε πορώδη μέσα (Chrysikopoulos et al., 2011).

Ο νόμος του Fick για μοριακή διάχυση σε πορώδη στερεά στις τρεις διαφορετικές μορφές του (συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού c_A , γραμμομοριακής συγκέντρωσης x_A , και κλάσματος μάζας ω_A , αντίστοιχα), τροποποιείται ως εξής:

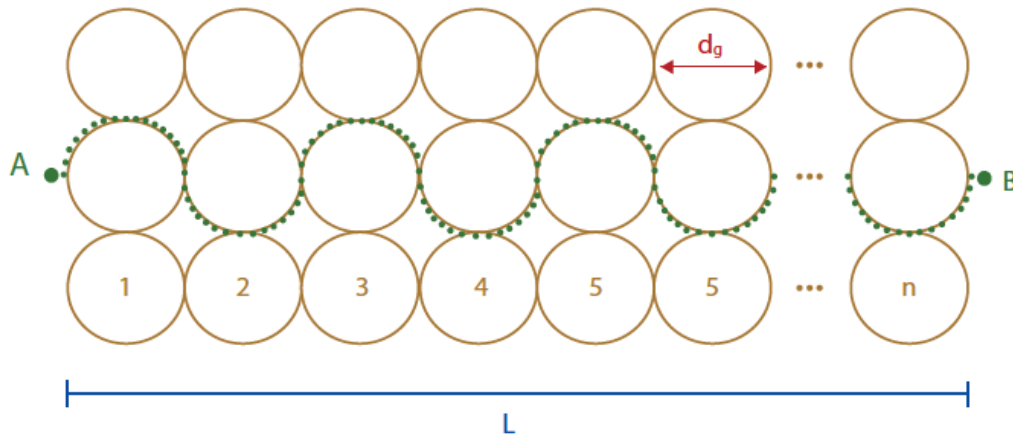
$$J_A = -n \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (3.40)$$

$$J_A = -nc \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial x_A}{\partial x} \quad (3.41)$$

$$j_A = -n\mu \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} \quad (3.42)$$

Παράδειγμα 3.10

Να εκτιμηθεί το δαιδαλώδες των πόρων από ένα πορώδες υλικό το οποίο αποτελείται από ισομεγέθεις σφαιρικούς κόκκους διαμέτρου d_g , που είναι πακτωμένοι σε κυβικό σχηματισμό. Δηλαδή τα κέντρα τεσσάρων γειτονικών σωματιδίων βρίσκονται στις κορυφές ενός τετραγώνου πλευράς d_g (βλέπε Σχήμα Π3.10α).

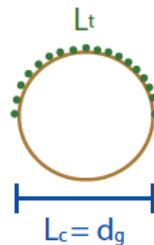


Σχήμα Π3.10α: Πορώδες υλικό αποτελούμενο από ισομεγέθεις σφαιρικούς κόκκους διαμέτρου d_g , σε κυβικό σχηματισμό.

Λύση:

Η τάξη μεγέθους του δαιδαλώδους των πόρων εκτιμάται με βάσει τη διαδρομή A-B που έχει σχεδιαστεί στο Σχήμα Π3.10α. Βάσει του ορισμού των L_c και L_t που δίνεται για το συγκεκριμένο πορώδες στο Σχήμα Π3.10β, το δαιδαλώδες των πόρων περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$\tau = \left(\frac{L_t}{L_c} \right)^2 = \left[\frac{(A-B)_t}{(A-B)_c} \right]^2$$



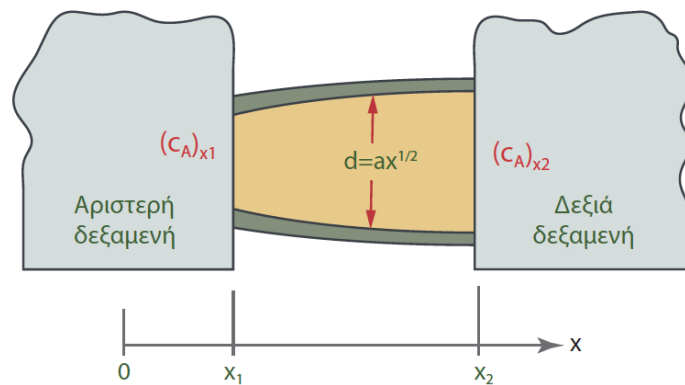
Σχήμα Π3.10β: Σφαιρικός κόκκος διαμέτρου, d_g .

Δεδομένου ότι $L_c = d_g$ και ότι το μήκος του πορώδους L αποτελείται από n σφαιρικούς κόκκους, ισχύουν τα εξής:

$$\Rightarrow \tau = \left(\frac{nL_t}{nL_c} \right)^2 \left\{ \begin{array}{l} L_c = d_g \\ L_t = \frac{\pi d_g}{2} \end{array} \right\} \Rightarrow \tau = \left[\frac{n \left(\frac{\pi d_g}{2} \right)}{n d_g} \right]^2 \Rightarrow \tau = \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \Rightarrow \tau = 2,5 \quad \bullet$$

Παράδειγμα 3.11

Ένας περικομμένος, κωνικός, μεταλλικός αγωγός, κυκλικής διατομής με μεταβαλλόμενη διάμετρο (βλέπε Σχήμα Π3.11) και πληρωτικό υλικό χαλαζιακή άμμο με πορώδες n , συνδέει δύο μεγάλες δεξαμενές. Η αριστερή δεξαμενή περιέχει υδατικό διάλυμα με ένα τοξικό ρύπο (συστατικό A) σε συγκέντρωση $(c_A)_{x_1}$ και η δεξιά δεξαμενή περιέχει τον ίδιο τοξικό ρύπο αλλά σε συγκέντρωση $(c_A)_{x_2}$. Η διάμετρος d της κυκλικής επιφάνειας του αγωγού μεταβάλλεται με την αξονική συντεταγμένη x ως εξής: $d(x) = ax^{1/2}$, όπου $a = 0,4 \text{ m}^{1/2}$. Το μικρό άκρο (αριστερά) βρίσκεται στο x_1 και το μεγάλο άκρο (δεξιά) βρίσκεται στο x_2 . Επίσης, $\mathcal{D}_{AB,e}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής μοριακής διάχυσης το ρύπου στο νερό (συστατικό B) μέσα στο πορώδες του αγωγού. Να βρεθεί η εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς μάζας του ρύπου.



Σχήμα Π3.11: Κωνικός μεταλλικός αγωγός κυκλικής διατομής με μεταβαλλόμενη διάμετρο και πληρωτικό υλικό χαλαζιακή άμμο.

Λύση:

Από το νόμο του Fick για μοριακή διάχυση σε πορώδη στερεά (3.40) γνωρίζουμε ότι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του ρύπου ορίζεται:

$$\left. \begin{array}{l} W_A = N_A S(x) \\ N_A = J_A = -n \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ S(x) = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi (ax^{1/2})^2}{4} \end{array} \right\} \Rightarrow W_A = -n \mathcal{D}_{AB,e} \left(\frac{\pi a^2 x}{4} \right) \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \frac{4W_A}{\pi a^2 n \mathcal{D}_{AB,e}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = - \int_{(c_A)_{x_1}}^{(c_A)_{x_2}} dc_A$$

Ολοκληρώνοντας και λύνοντας ως προς W_A , προκύπτει:

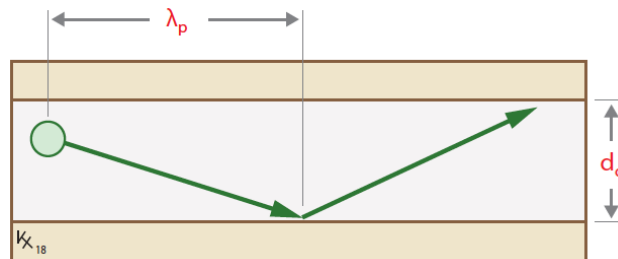
$$\frac{4W_A}{\pi a^2 n \mathcal{D}_{AB,e}} (\ln x_2 - \ln x_1) = - [(c_A)_{x_2} - (c_A)_{x_1}]$$

$$\Rightarrow \frac{4W_A}{\pi a^2 n \mathcal{D}_{AB,e}} \ln \left[\frac{x_2}{x_1} \right] = [(c_A)_{x_1} - (c_A)_{x_2}]$$

$$\Rightarrow W_A = [(c_A)_{x_1} - (c_A)_{x_2}] \frac{\pi a^2 n \mathcal{D}_{AB,e}}{4 \ln [x_2 / x_1]} \quad \bullet$$

3.1.6 Διάχυση Knudsen

Όταν η διάμετρος των πόρων του στερεού, d_c [L], είναι περίπου ίση ή μικρότερη από τη μέση διαδρομή των μορίων του διαχεόμενου συστατικού ή του αιωρούμενου σωματιδίου, λ_p [L], και η πίεση είναι χαμηλή, τότε η διάχυση εξαρτάται και από τις συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα των πόρων του στερεού (βλέπε Σχήμα 3.11). Στην περίπτωση αυτή η διάχυση ονομάζεται *διάχυση Knudsen*. Προφανώς, η διάχυση Knudsen δεν αφορά υγρά αλλά μόνο αέρια στα οποία η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων είναι μεγαλύτερη.



Σχήμα 3.11: Σχηματικό σχέδιο αέριου μορίου σε κυλινδρικό πόρο στην περίπτωση διάχυσης Knudsen. Υποδεικνύεται η διάμετρος του κυλινδρικού πόρου (d_c) και η ευθεία μέση διαδρομή του μορίου (λ_p).

Η διάχυση Knudsen χαρακτηρίζεται από τον αδιάστατο αριθμό Knudsen, N_{Kn} [-], ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$N_{Kn} = \frac{\lambda_p}{d_c} \quad (3.43)$$

υπάρχουν τρεις πιθανές περιπτώσεις: (i) $N_{Kn} < 0,1$ όπου οι συγκρούσεις και αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων αερίου κυριαρχούν, δηλαδή η διάχυση Knudsen καθίσταται αμελητέα σε σύγκριση με τη μοριακή διάχυση (για υγρά $N_{Kn} < 0,1$). (ii) $0,1 < N_{Kn} < 10$ είναι η ενδιάμεση περιοχή όπου και η διάχυση Knudsen καθώς και μοριακή διάχυση διέπουν τη μεταφορά αερίου. (iii) $N_{Kn} > 10$ όπου οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων αερίου και του πορώδους είναι επικρατέστερες από τις

συγκρούσεις μεταξύ μορίων αερίου, με αποτέλεσμα να υπερισχύει η διάχυση Knudsen. Ο συντελεστής διάχυσης Knudsen, $\mathcal{D}_{Kn}$ [L^2/t], βρίσκεται από την εξίσωση (3.10) για το συντελεστής μοριακής αυτοδιάχυσης αερίων, $\mathcal{D}_{AA^*}$ [L^2/t], αντικαθιστώντας τη διάμετρο των μορίων (d_A) με τη διάμετρο των πόρων του στερεού (d_c):

$$\mathcal{D}_{Kn} = \frac{2}{3d_c^2 n_A} \left(\frac{k_B T}{\pi^3 m_A} \right)^{1/2} = \frac{2}{3d_c^2 \rho_A} \left(\frac{m_A k_B T}{\pi^3} \right)^{1/2} \quad (3.44)$$

όπου n_A [$\#/L^3$] είναι ο συνολικός αριθμός των μορίων ($A+A^*$) ανά μονάδα όγκου, ρ_A [M/L^3] η μαζική συγκέντρωση (πυκνότητα μάζας) των μορίων ($A+A^*$), $k_B = 1,381 \times 10^{-23}$ [J/K] η σταθερά Boltzmann, T [K] η απόλυτη θερμοκρασία και m_A [M] η μάζα ενός μορίου A . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω εξίσωση ισχύει για διάχυση μέσα σε ευθύγραμμους και κυλινδρικούς πόρους ευθυγραμμισμένους και σε παράλληλη διάταξη. Επομένως, για ένα πορώδες στερεό όπου οι πόροι έχουν ένα δαιδαλώδη σχηματισμό, ο αποτελεσματικός (πραγματικός) συντελεστής διάχυσης Knudsen, $\mathcal{D}_{Kn,e}$ [L^2/t], δίνεται από τη σχέση:

$$\mathcal{D}_{Kn,e} = \frac{\mathcal{D}_{Kn}}{\tau} \quad (3.45)$$

Κατά συνέπεια, ο νόμος του Fick για διάχυση Knudsen στην κατεύθυνση x στις τρεις διαφορετικές μορφές του (συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού γραμμομοριακής συγκέντρωσης c_A , γραμμομοριακού κλάσματος x_A , και κλάσματος μάζας ω_A , αντίστοιχα), τροποποιείται ως εξής:

$$J_A = -n \mathcal{D}_{Kn,e} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (3.46)$$

$$J_A = -nc \mathcal{D}_{Kn,e} \frac{\partial x_A}{\partial x} \quad (3.47)$$

$$j_A = -n\rho \mathcal{D}_{Kn,e} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} \quad (3.48)$$

Για την περίπτωση όπου $0,1 < N_{Kn} < 10$, η διάχυση των μορίων ενός αερίου μέσα σε πορώδες στερεό λαμβάνει χώρα με συνδυασμό μηχανισμών μοριακής διάχυσης και διάχυσης Knudsen. Επομένως, για την ενδιάμεση περιοχή, ο αποτελεσματικός (πραγματικός) συντελεστής διάχυσης των μορίων ενός αερίου A , $\mathcal{D}_{A,e}$ [L^2/t], προκύπτει χρησιμοποιώντας το μοντέλο αντιστάσεων σε σειρά, ως εξής:

$$\frac{1}{\mathcal{D}_{A,e}} = \frac{1}{\mathcal{D}_{AB,e}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{Kn,e}} \quad (3.49)$$

όπου ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά της παραπάνω εξίσωσης αντιστοιχεί στη μοριακή διάχυση και ο δεύτερος στη διάχυση Knudsen. Η παρουσία δε και άλλων διαχεόμενων συστατικών στο αέριο επηρεάζουν τη μοριακή διάχυση αλλά όχι τη διάχυση Knudsen.

3.2 Διάχυση μάζας σε μεταβατικές συνθήκες

Όταν πρέπει να εξετάσουμε τη διάχυση ενός συστατικού σε ένα στάσιμο μέσο αμέσως μετά από εναπόθεση ή διαταραχή της αρχικής συγκέντρωσης του συστατικού και κατά τη διάρκεια ενός σχετικά περιορισμένου χρονικού διαστήματος, ώστε το σύστημα να μην έχει φτάσει σε μόνιμη κατάσταση, θα πρέπει να μελετήσουμε το σύστημα χρονικά, δηλαδή σε μεταβατικές συνθήκες. Για παράδειγμα, η διάχυση μάζας δεν μπορεί να μελετηθεί σε μόνιμη κατάσταση όταν η συγκέντρωση του συστατικού στην εκτεθειμένη επιφάνεια του μέσου δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται χρονικά.

3.2.1 Διάχυση σε ημιάπειρο πορώδες μέσο

Εξετάζουμε το πρόβλημα της ασταθούς (μη μόνιμης) διάχυσης ρύπου Α σε μονοδιάστατο ημιάπειρο χώρο (π.χ. πορώδες μέσο, υδροφορέας) όπου υπάρχει σταθερή συγκέντρωση του ρύπου, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.12. Η συγκέντρωση του ρύπου περιγράφεται προσεγγιστικά από το δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick, σύμφωνα με την ακόλουθη γραμμική, μερική διαφορική εξίσωση σε καρτεσιανές συντεταγμένες:

$$\frac{\partial c(t,x)}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} \quad (3.50)$$

τις οριακές συνθήκες:

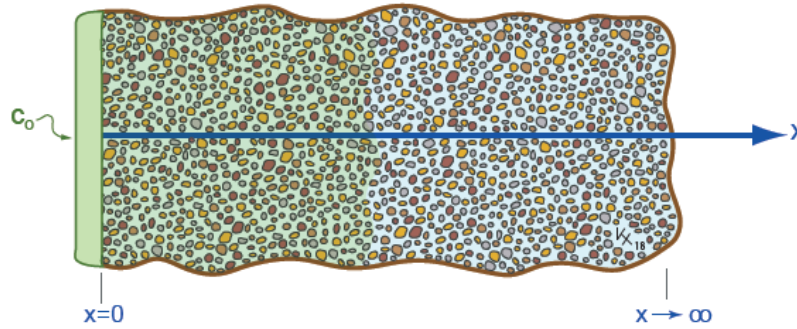
$$c(t,0) = c_0 \quad (3.52)$$

$$c(t,\infty) = 0 \quad (3.53)$$

και την αρχική συνθήκη:

$$c(0,x) = 0 \quad (3.54)$$

όπου $\mathcal{D}_{AB,e}$ είναι ο αποτελεσματικός (πραγματικός) συντελεστής μοριακής διάχυσης (effective diffusion), το Β στην περίπτωση υδροφορέα είναι νερό, και διαφέρει από το συντελεστή μοριακής διάχυσης, $\mathcal{D}_{AB}$, λόγω του ότι ο ρύπος Α διαχέεται μόνο στα διάκενα του πορώδους μέσου, δηλαδή περιορίζεται από τις στερεές επιφάνειες του στερεού σκελετού του υδροφορέα. Η οριακή συνθήκη (3.52) ορίζει ότι στο ένα όριο του μονοδιάστατου συστήματος ($x=0$) υπάρχει σταθερή συγκέντρωση του ρύπου c_0 , ενώ η οριακή συνθήκη (3.53) παραπέμπει στο ότι το σύστημα είναι ημιάπειρο ($x \rightarrow \infty$) ή αντίστοιχα ότι ο χρόνος είναι μικρός για να μπορέσει ο ρύπος να διεισδύσει σε όλο το μήκος του χώρου ώστε να φτάσει το δεξιό (κατάντι) όριο του πορώδους μέσου. Τέλος η συνθήκη (3.54) περιγράφει ότι αρχικά στο πορώδες η συγκέντρωση του ρύπου είναι μηδέν.



Σχήμα 3.12: Μονοδιάστατο πορώδες μέσο (ημιάπειρη λωρίδα στερεού), κορεσμένο με νερό, όπου ο ρύπος είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος και έχει συγκέντρωση c_0 σε όλη την επιφάνεια του πορώδους ($x=0$). Ο ρύπος διαχέεται στην κατεύθυνση x .

Για τη λύση του προβλήματος χρησιμοποιείται η μέθοδος των μετασχηματισμών Laplace ως προς τον χρόνο t . Ο μετασχηματισμός Laplace είναι ένας ολοκληρωτικός μετασχηματισμός που μετασχηματίζει μια συνάρτηση $c(t,x)$ σε μια άλλη συνάρτηση, $\tilde{c}(s,x)$. Η μέθοδος αυτή αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για την επίλυση γραμμικών, μερικών διαφορικών εξισώσεων διάχυσης, μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Πολλαπλασιάζοντας τους όρους της εξίσωσης (3.50) επί e^{-st} και ολοκληρώνοντας ως προς το t , ανάμεσα στα όρια 0 ως άπειρο, προκύπτει:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\partial c(t,x)}{\partial t} e^{-st} dt &= \mathcal{D}_{AB,e} \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} e^{-st} dt \\ \Rightarrow c(t,x) e^{-st} \Big|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} c(t,x) e^{-st} dt &= \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} c(t,x) e^{-st} dt \\ \Rightarrow s \tilde{c}(s,x) - c(0,x) &= \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 \tilde{c}(s,x)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (3.55)$$

όπου το αριστερό μέλος της εξίσωσης ολοκληρώθηκε κατά μέρη ($\int u dv = uv - \int v du$) και $\tilde{c}(s,x)$ είναι ο μετασχηματισμός Laplace της συνάρτησης $c(s,x)$:

$$\tilde{c}(s,x) = \mathcal{L}[c(t,x)] = \int_0^{\infty} c(t,x) e^{-st} dt \quad (3.56)$$

όπου το σύμβολο $\mathcal{L}$ είναι ο τελεστής (operator) Laplace. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αντί για την ολοκλήρωση κατά μέρη της πρώτης παραγώγου της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο, είναι ευκολότερο να χρησιμοποιηθεί απευθείας ο μετασχηματισμός Laplace της πρώτης παραγώγου μιας συνάρτησης $f(t)$:

$$\mathcal{L}[f'(t)] = \int_0^{\infty} f'(t) e^{-st} dt = s \tilde{f}(s) - f(0) \quad (3.57)$$

Οι οριακές συνθήκες μετασχηματίζονται στις ακόλουθες:

$$\tilde{c}(s,0) = L[c(t,0)] = L[c_0] = \int_0^{\infty} c_0 e^{-st} dt = -c_0 \frac{e^{-st}}{s} \Big|_0^{\infty} = \frac{c_0}{s} \quad (3.58)$$

$$\tilde{c}(s,\infty) = L[c(t,\infty)] = L[0] = 0 \quad (3.59)$$

Λόγω της αρχικής συνθήκης (3.54) η εξίσωση (3.55) απλουστεύει ως εξής:

$$s\tilde{c}(s,x) = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{d^2 \tilde{c}(s,x)}{dx^2} \quad (3.60)$$

Στην παραπάνω εξίσωση έχουν παραμείνει μόνο οι παράγωγοι ως προς x . Κατά συνέπεια οι μερικές παράγωγοι του $\tilde{c}(s,x)$ ως προς x αντικαθίστανται με τις ολικές παραγώγους, δηλαδή $\partial^2 \tilde{c}(s,x) / \partial x^2 = d^2 \tilde{c}(s,x) / dx^2$. Επομένως, ο μετασχηματισμός Laplace απομακρύνει από την εξίσωση της διάχυσης τη μεταβλητή του χρόνου και η μερική διαφορική εξίσωση (partial differential equation) μετατρέπεται σε μια συνήθη διαφορική εξίσωση (ordinary differential equation), η οποία μπορεί ναλυθεί σχετικά εύκολα. Η γενική λύση της (3.60) βρίσκεται σύμφωνα με τις γνωστές μεθόδους λύσεων συνήθων διαφορικών εξισώσεων (βλέπε κεφάλαιο: Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο) και είναι:

$$\tilde{c}(s,x) = A(s) \exp \left[- \left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \right)^{1/2} x \right] + B(s) \exp \left[\left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \right)^{1/2} x \right] \quad (3.61)$$

όπου $A(s)$ και $B(s)$ είναι παράμετροι που πρέπει να βρεθούν από τις μετασχηματισμένες οριακές συνθήκες. Χρησιμοποιώντας τις μετασχηματισμένες οριακές συνθήκες (3.58) και (3.59) στην εξίσωση (3.61), έχουμε τις δύο σταθερές:

$$B(s) = 0 \quad (3.62)$$

$$A(s) = \frac{c_0}{s} \quad (3.63)$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων (3.62) και (3.63) στην εξίσωση (3.61) δίνει τη μετασχηματισμένη λύση του προβλήματος:

$$\tilde{c}(s,x) = \frac{c_0}{s} \exp \left[- \left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \right)^{1/2} x \right] \quad (3.64)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι με $B(s)=0$ εξαφανίζεται ο δεύτερος όρος της (3.61) ο οποίος δεν δίνει φυσικά αποδεκτή συμπεριφορά για μεγάλες τιμές του x . Από πίνακες μετασχηματισμών Laplace (βλέπε κεφάλαιο: Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο) βρίσκεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός της συνάρτησης (3.64) ο οποίος και δίνει τη ζητούμενη αναλυτική λύση:

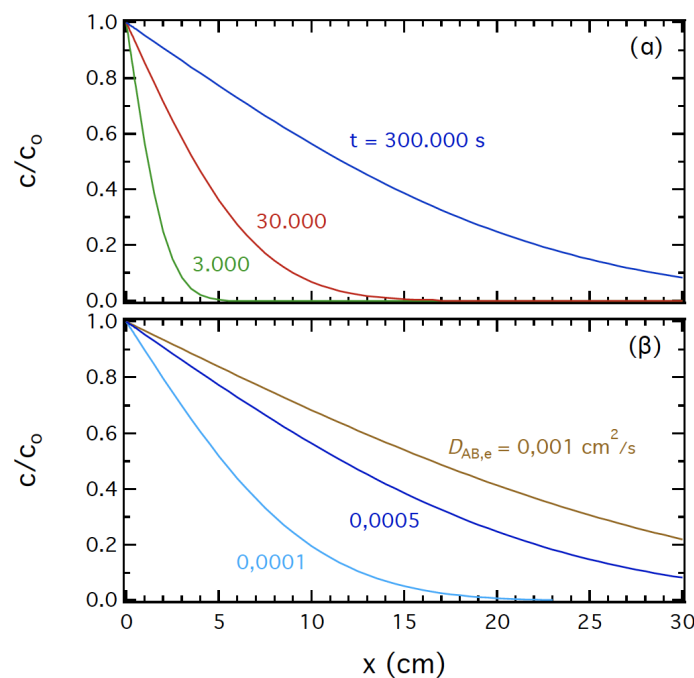
$$c(t,x) = L^{-1}[\tilde{c}(s,x)] = c_0 L^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \exp \left[- \left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \right)^{1/2} x \right] \right\}$$

$$\Rightarrow c(t,x) = c_o \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(\mathcal{D}_{AB,e} t)^{1/2}} \right] \quad (3.65)$$

όπου $\operatorname{erfc}(\cdot)$ είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος (complementary error function):

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-z^2} dz \quad (3.66)$$

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (3.65) για διάφορες συνθήκες παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.13. Η κανονικοποιημένη (normalized) συγκέντρωση c/c_o καλύπτει μεγαλύτερες αποστάσεις με την πάροδο του χρόνου και την αύξηση του συντελεστή της αποτελεσματικής (πραγματικής) μοριακής διάχυσης.



Σχήμα 3.13: Γραφική παράσταση της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης διαχεόμενου ρύπου, βάσει της αναλυτικής λύσης (3.65), σε συνάρτηση της απόστασης από το σημείο, $x=0$, της οριακής σταθερής συγκέντρωσης, c_o , για (α) διαφορετικούς χρόνους (εδώ $\mathcal{D}_{AB,e}=0,0005 \text{ cm}^2/\text{s}$) και (β) διαφορετικούς συντελεστές αποτελεσματικής μοριακής διάχυσης (εδώ $t=300.000 \text{ s}$).

3.2.2 Συνάρτηση σφάλματος (error function)

Η συνάρτηση σφάλματος (erf) είναι μια τυποποιημένη μαθηματική συνάρτηση η οποία έχει ευρείες εφαρμογές στα μαθηματικά και στη φυσική και ορίζεται για μια αυθαίρετη μεταβλητή z ως εξής (Gautschi, 1972, p.295):

$$\begin{aligned}
\operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[z - \frac{z^3}{1!3} + \frac{z^5}{2!5} - \frac{z^7}{3!7} + \frac{z^9}{4!9} - + \dots \right] \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n z^{2n+1}}{n!(2n+1)}
\end{aligned} \tag{3.67}$$

Η συνάρτηση σφάλματος, $\operatorname{erf}(z)$, είναι το ολοκλήρωμα της κανονικής ή Gauss πυκνότητας πιθανότητας από το 0 έως το z . Επίσης, η συνάρτηση σφάλματος είναι συμμετρική ως προς το 0.

Η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος (erfc , complementary error function) για μια αυθαίρετη μεταβλητή z συσχετίζεται με τη συνάρτηση σφάλματος της ίδιας μεταβλητής ως εξής:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-x^2} dx \tag{3.68}$$

Οι παρακάτω σχέσεις είναι μερικές σημαντικές ιδιότητες της συνάρτησης σφάλματος και της συμπληρωματικής συνάρτησης σφάλματος:

$$-1 \leq \operatorname{erf}(z) \leq 1 \tag{3.69}$$

$$0 \leq \operatorname{erfc}(z) \leq 2 \tag{3.70}$$

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) \tag{3.71}$$

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z) \tag{3.72}$$

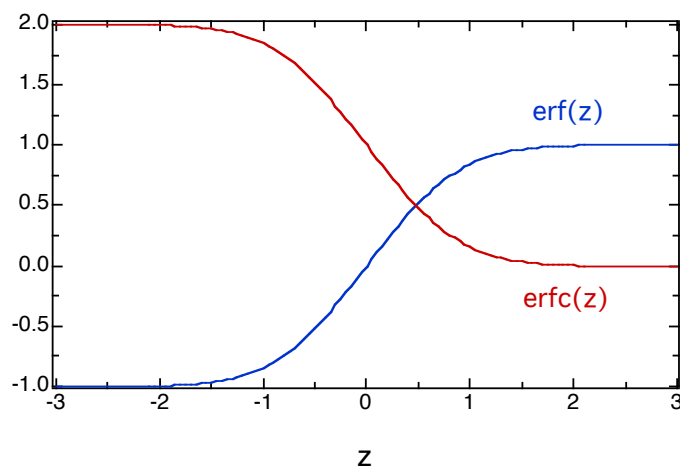
$$\operatorname{erfc}(-z) = 1 + \operatorname{erf}(z) \tag{3.73}$$

Επιπλέον ισχύουν οι σχέσεις (Jeffrey, 1995, p.239):

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp[-x^2] \tag{3.74}$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erfc}(x) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp[-x^2] \tag{3.75}$$

Η συμπεριφορά της συνάρτησης σφάλματος και της συμπληρωματικής συνάρτησης σφάλματος απεικονίζονται γραφικά στο Σχήμα 3.14. Επίσης, ορισμένες τυπικές τιμές των δύο συναρτήσεων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5



Σχήμα 3.14: Γραφική παράσταση των συναρτήσεων $\text{erf}(z)$ και $\text{erfc}(z)$.

Πίνακας 3.5: Αριθμητικές τιμές των συναρτήσεων $\text{erf}(z)$ και $\text{erfc}(z)$

z	erf(z)	erfc(z)	z	erf(z)	erfc(z)
0,00	0,000000	1,000000	1,25	0,922900	0,077099
0,05	0,056372	0,943628	1,30	0,934008	0,065992
0,10	0,112463	0,887537	1,35	0,943762	0,056238
0,15	0,167996	0,832004	1,40	0,952285	0,047715
0,20	0,222703	0,777297	1,45	0,959695	0,040305
0,25	0,276326	0,723674	1,50	0,966105	0,033895
0,30	0,328627	0,671373	1,55	0,971624	0,028377
0,35	0,379382	0,620618	1,60	0,976348	0,023652
0,40	0,428392	0,571608	1,65	0,980380	0,019620
0,45	0,475482	0,524518	1,70	0,983790	0,016210
0,50	0,520500	0,479500	1,75	0,986692	0,013308
0,55	0,563323	0,436677	1,80	0,989091	0,010909
0,60	0,603856	0,396144	1,90	0,992790	0,007210
0,65	0,642029	0,357971	2,00	0,995322	0,004678
0,70	0,677801	0,322199	2,10	0,997021	0,002979
0,75	0,711156	0,288844	2,20	0,998137	0,001863
0,80	0,742101	0,257899	2,30	0,998857	0,001143
0,85	0,770668	0,229332	2,40	0,999311	0,000689
0,90	0,796908	0,203092	2,50	0,999593	0,000407
0,95	0,820891	0,179109	2,60	0,999764	0,000236
1,00	0,842701	0,157299	2,70	0,999866	0,000134
1,05	0,862436	0,137564	2,80	0,999925	0,000075
1,10	0,880205	0,119795	2,90	0,999959	0,000041
1,15	0,896124	0,103876	3,00	0,999978	0,000022
1,20	0,910314	0,089686	∞	1,000000	0,000000

Μερικές προσεγγιστικές εξισώσεις για τον υπολογισμό της συνάρτησης σφάλματος είναι οι ακόλουθες (Abramowitz and Stegun, 1964, p.299):

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(z) &= 1 - (a_0 b + a_2 b^2 + a_3 b^3) \exp[-z^2] + \varepsilon(z) \\ |\varepsilon(z)| &\leq 2,5 \times 10^{-5} \\ b &= \frac{1}{1+a_0 z}, \\ a_0 &= 0,47047, \quad a_1 = 0,3480242, \\ a_2 &= -0,0958798, \quad a_3 = 0,7478556 \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(z) &= 1 - (a_0 b + a_2 b^2 + a_3 b^3 + a_4 b^4 + a_5 b^5) \exp[-z^2] + \varepsilon(z) \\ |\varepsilon(z)| &\leq 1,5 \times 10^{-7} \\ b &= \frac{1}{1+a_0 z}, \\ a_0 &= 0,3275911, \quad a_1 = 0,254829592, \\ a_2 &= -0,284496736, \quad a_3 = 1,421413741, \\ a_4 &= -1,453152027, \quad a_5 = 1,061405429 \end{aligned} \quad (3.77)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(z) &= 1 - \frac{1}{(1+a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + a_4 b^4)^4} + \varepsilon(z) \\ |\varepsilon(z)| &\leq 5 \times 10^{-4} \\ a_1 &= 0,278393, \quad a_2 = 0,230389, \\ a_3 &= 0,000972, \quad a_4 = 0,078108 \end{aligned} \quad (3.78)$$

Παράδειγμα 3.12

Η τυποποιημένη κανονική αθροιστική συνάρτηση κατανομής δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{\xi^2}{2}\right] d\xi$$

Να αποδειχθεί ότι:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) \right]$$

Λύση:

$$\left. \begin{aligned} 1 - \Phi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_x^{\infty} \exp\left[-\frac{\xi^2}{2}\right] d\xi \\ \text{Ορίζουμε} \\ \beta &= \frac{z}{\sqrt{2}} \Rightarrow d\beta = \frac{d\xi}{\sqrt{2}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow 1 - \Phi(x) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{2}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{2}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta$$

Ο ορισμός της συνάρτησης σφάλματος είναι:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\beta^2} d\beta$$

$$\Rightarrow 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta$$

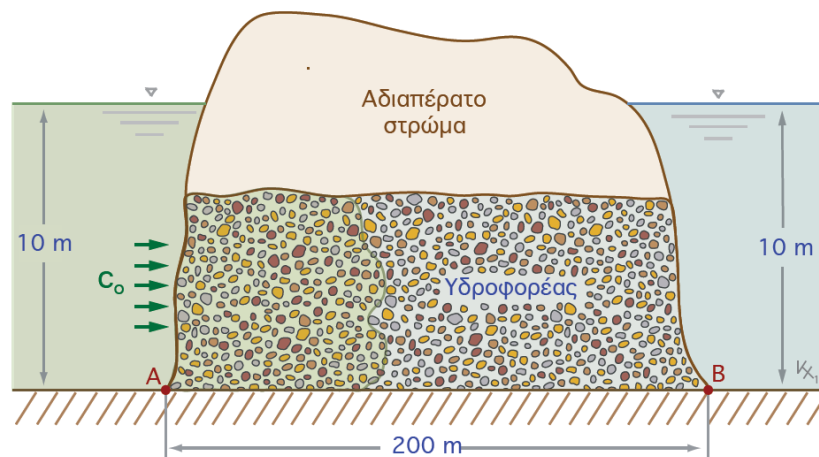
$$1 - \Phi(x) = \frac{1}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{2}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \right] \Rightarrow 1 - \Phi(x) = \frac{1}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2}} \right) \right]$$

$$\Rightarrow \Phi(x) = 1 - \frac{1}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2}} \right) \right]$$

$$\Rightarrow \Phi(x) = \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad \bullet$$

Παράδειγμα 3.13

Ένας περιορισμένος υδροφορέας ο οποίος απεικονίζεται στο Σχήμα Π3.13, οριοθετείται από δύο λίμνες. Μετά από ισχυρή βροχόπτωση η μία λίμνη ρυπαίνεται με μια ανεπιθύμητη οργανική ουσία, με μέση συγκέντρωση $c_o = 5 \text{ mg/L}$. Η οργανική ουσία διαχέεται στον υδροφορέα με αποτελεσματικό (πραγματικό) συντελεστή μοριακής διάχυσης $\mathcal{D}_{AB,e} = 1,24 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Να βρεθεί ο χρόνος που θα απαιτηθεί ώστε η συγκέντρωση του ρύπου στο κατώφλι διέλευσης (σημείο B) να γίνει ίση με $c = 0,00011 \text{ mg/L}$. Θεωρείστε ότι ο υδροφορέας είναι μονοδιάστατος με μήκος 200 m, το νερό στον υδροφορέα είναι στάσιμο, και η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας στη λίμνη που έχει ρυπανθεί παραμένει σταθερή και η οργανική ουσία δεν αντιδρά με το στερεό σκελετό του υδροφορέα.



Σχήμα Π3.13: Περιορισμένος μονοδιάστατος υδροφορέας όπου μια οργανική ουσία διαχέεται από τη λίμνη που έχει ρυπανθεί στην καθαρή.

Λύση:

Θα χρησιμοποιήσουμε την αναλυτική λύση για διάχυση σε μονοδιάστατο πορώδες μέσο (ημιαπείρου μήκους) με σταθερή συγκέντρωση:

$$c(t,x) = c_o \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(\mathcal{D}_{AB,e} t)^{1/2}} \right]$$

αγνοώντας το πιθανό σφάλμα εξαιτίας του πεπερασμένου μήκους του υδροφορέα. Προφανώς για να κατέλθει η συγκέντρωση του ρύπου από $c_o=5 \text{ mg/L}$ στο $x=0 \text{ m}$ σε $c=0,00011 \text{ mg/L}$ στο $x=200 \text{ m}$, η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος (erfc) πρέπει να λάβει μια συγκεκριμένη τιμή. Αντικαθιστώντας τις τιμές των γνωστών παραμέτρων στην αναλυτική λύση προκύπτει:

$$0,00011 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \left(5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{200 \text{ m}}{2(1,24 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s})^{1/2} t^{1/2}} \right]$$

$$\Rightarrow 2,2 \times 10^{-5} = \operatorname{erfc} \left[\frac{200 \text{ m}}{2(1,24 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s})^{1/2} t^{1/2}} \right]$$

Από τον Πίνακα 3.5 βλέπουμε ότι για η $\operatorname{erfc}(z)=0,000022$ αντιστοιχεί $z=3,0$. Επομένως, ο χρόνος που θα απαιτηθεί βρίσκεται λύνοντας την αλγεβρική σχέση:

$$\Rightarrow 3,0 = \frac{200}{2(1,24 \times 10^{-4})^{1/2} t^{1/2}}$$

$$\Rightarrow 9 = \frac{40000}{4(1,24 \times 10^{-4})t}$$

$$\Rightarrow t = \frac{40000 \text{ s}}{4(1,24 \times 10^{-4})9} = 8,96 \times 10^6 \text{ s}$$

$$\Rightarrow t = 103,7 \text{ d} \quad \bullet$$

3.2.3 Διάχυση σε πορώδες μέσο πεπερασμένου μήκους

Εξετάζουμε το πρόβλημα της ασταθούς (μη μόνιμης) διάχυσης ρύπου σε μονοδιάστατο πορώδες μέσο πεπερασμένου μήκους όπου υπάρχει σταθερή συγκέντρωση του ρύπου και στα δυο άκρα, όπως παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.15. Η συγκέντρωση του ρύπου περιγράφεται προσεγγιστικά από το δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick, σύμφωνα με την ακόλουθη γραμμική, μερική διαφορική εξίσωση σε καρτεσιανές συντεταγμένες:

$$\frac{\partial c(t,x)}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} \quad (3.79)$$

τις οριακές συνθήκες:

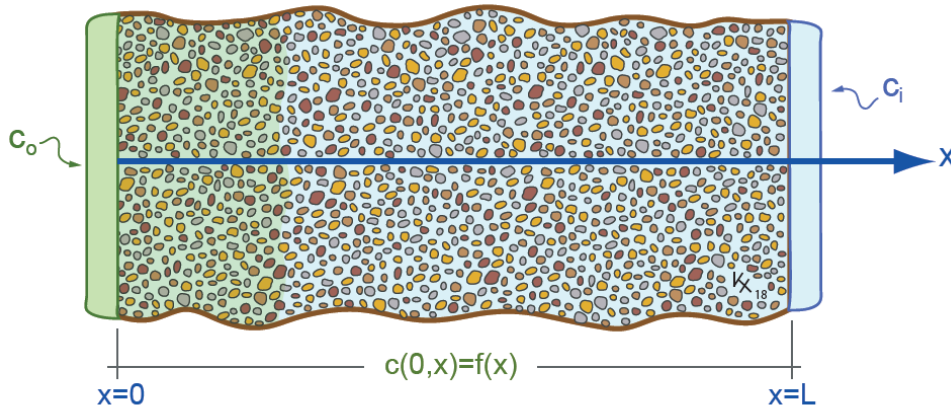
$$c(t,0) = c_o \quad (3.80)$$

$$c(t,L) = c_i \quad (3.81)$$

και την αρχική συνθήκη:

$$c(0,x) = f(x) \quad (3.82)$$

όπου $\mathcal{D}_{AB,e}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής μοριακής διάχυσης (effective diffusion). Η οριακή συνθήκη (3.80) ορίζει ότι στο ένα όριο του μονοδιάστατου συστήματος ($x=0$) υπάρχει σταθερή συγκέντρωση του ρύπου c_o και η (3.81) ότι στο άλλο όριο ($x=L$) υπάρχει σταθερή συγκέντρωση του ρύπου c_i . Η αρχική συνθήκη (3.82) ορίζει ότι αρχικά στο πεπερασμένο πορώδες η συγκέντρωση είναι μια γνωστή συνάρτηση του x (περιλαμβάνει και τη μηδενική συγκέντρωση).



Σχήμα 3.15: Μονοδιάστατο πορώδες μέσο πεπερασμένου μήκους, κορεσμένο με νερό, όπου ο ρύπος στο ένα άκρο ($x=0$) είναι ομοιόμορφα κατανομημένος και η συγκέντρωσή του είναι σταθερή ($c=c_o$), ενώ στο άλλο άκρο ($x=L$) η συγκέντρωση παραμένει επίσης σταθερή ($c=c_i$). Ο ρύπος διαχέεται στην κατεύθυνση x .

Η λύση του προβλήματος που περιγράφεται από τη μερική διαφορική εξίσωση (3.79) και συνθήκες (3.80)-(3.82) είναι (Barrer, 1951, p.15; Crank, 1975, p.47):

$$c = c_o + (c_i - c_o) \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_i \cos n\pi - c_o}{n} \sin\left[\frac{n\pi x}{L}\right] \exp\left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{L^2}\right] + \frac{2}{L} \sin\left[\frac{n\pi x}{L}\right] \exp\left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{L^2}\right] \int_0^L f(\xi) \sin\left[\frac{n\pi \xi}{L}\right] d\xi \quad (3.83)$$

όπου ο αδιάστατος όρος

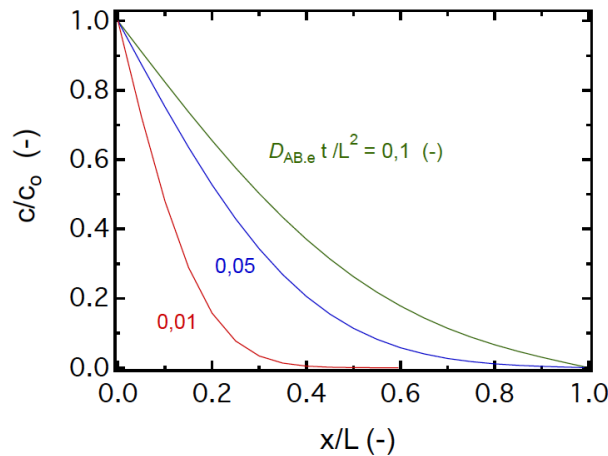
$$\frac{\mathcal{D}_{AB,e} t}{L^2} = N_{Fo} \quad (3.84)$$

είναι ένας αδιάστατος χρόνος, γνωστός ως *αδιάστατος αριθμός Fourier*.

Για την ειδική περίπτωση όπου $c(0,x)=f(x)=0$ και $c_i=0$ η παραπάνω αναλυτική λύση απλουστεύει στην παρακάτω μορφή (Grathwohl, 1998, p.77):

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left[\frac{n\pi x}{L}\right] \exp\left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{L^2}\right] \quad (3.85)$$

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (3.85), αθροίζοντας μόνο τους δέκα πρώτους όρους της απειροσειράς, για διάφορες συνθήκες παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16. Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του διαχεόμενου υγρού ρύπου ισούται με τη μονάδα στο αριστερό άκρο του πεπερασμένου πορώδους μέσου. Η συγκέντρωση ελαττώνεται κατά μήκος του μονοδιάστατου πορώδους μέσου αλλά αυξάνει με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 3.16: Κατανομή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του διαχεόμενου ρύπου στο πεπερασμένο πορώδες μέσο, βάσει της αναλυτικής λύσης (3.85), για διαφορετικές τιμές του όρου $\mathcal{D}_{AB,e} t / L$.

Παράδειγμα 3.14

Να βρεθεί η αναλυτική λύση του προβλήματος της ασταθούς διάχυσης ρύπου σε μονοδιάστατο πορώδες μέσο πεπερασμένου μήκους όπου υπάρχει σταθερή συγκέντρωση του ρύπου στο ένα άκρο και μηδενική συγκέντρωση του ρύπου στο άλλο άκρο (βλέπε Σχήμα 3.15), το οποίο περιγράφεται προσεγγιστικά με τη μερική διαφορική εξίσωση:

$$\frac{\partial c(t,x)}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} \quad (\Pi 1)$$

τις οριακές συνθήκες:

$$c(t,0) = c_0 \quad (\Pi 2)$$

$$c(t,L) = c_i = 0 \quad (\Pi 3)$$

και την γενικευμένη αρχική συνθήκη:

$$c(0,x) = f(x) \quad (\Pi 4)$$

Λύση:

Επειδή το πορώδες μέσο είναι πεπερασμένου μήκους, οι μέθοδοι επίλυσης με

ολοκληρωτικούς μετασχηματισμούς Laplace ή Fourier δεν συνιστώνται, αλλά η μέθοδος του διαχωρισμού μεταβλητών είναι πολλά υποσχόμενη. Όμως ας θυμηθούμε ότι η μέθοδος επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων με διαχωρισμό μεταβλητών λειτουργεί μόνο εάν τόσο η μερική διαφορική εξίσωση όσο και οι οριακές συνθήκες είναι γραμμικές και ομοιογενείς. Επομένως πριν προσπαθήσουμε να το λύσουμε το πρόβλημα θα πρέπει να αντιμετωπίσουμε με κάποιο τρόπο τις οριακές συνθήκες, μία των οποίων είναι μη ομοιογενής.

Είναι λογικό ότι για $t \rightarrow \infty$ η συγκέντρωση μέσα στο πορώδες μέσο θα πρέπει να σταθεροποιηθεί και δεν θα εξαρτάται πλέον από το χρόνο. Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης η κατανομή της συγκέντρωσης θα πρέπει να συμπεριφέρεται ως:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c(t, x) = c_{ss}(x)$$

όπου $c_{ss}(x)$ είναι η συγκέντρωση μέσα στο πορώδες μέσο σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state). Επομένως η συγκέντρωση $c_{ss}(x)$ θα πρέπει να ικανοποιεί το πρόβλημα:

$$\frac{d^2 c_{ss}(x)}{dx^2} = 0 \quad (\text{Π5})$$

$$c_{ss}(0) = c_o \quad (\text{Π6})$$

$$c_{ss}(L) = 0 \quad (\text{Π7})$$

Η εξίσωση (Π5) είναι μια συνήθης διαφορική εξίσωση 2ης τάξης, την οποία αν ολοκληρώσουμε δύο φορές παίρνουμε:

$$c_{ss}(x) = \alpha_1 x + \alpha_2$$

και εφαρμόζοντας τις οριακές συνθήκες (Π6) και (Π7) μας δίνει τη λύση του προβλήματος σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης:

$$c_{ss}(x) = c_o - \frac{c_o}{L} x \quad (\text{Π8})$$

Η παραπάνω λύση είναι ανεξάρτητη από τη χρονική μεταβλητή t . Επομένως, είναι συνάρτηση μόνο της χωρικής μεταβλητής. Μπορούμε λοιπόν να γράψουμε τη λύση $c(x, t)$ του αρχικού προβλήματος (Π1)-(Π4) ως το άθροισμα 2 τμηματικών λύσεων, ένα τμήμα ανεξάρτητο από το χρόνο και ένα τμήμα που εξαρτάται και από το χρόνο:

$$c(t, x) = c_{ss}(x) + c_{us}(t, x) \quad (\text{Π9})$$

όπου $c_{us}(t, x)$ είναι η συγκέντρωση μέσα στο πορώδες μέσο σε μεταβατικές συνθήκες (unsteady state). Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (Π8) και (Π9) παίρνουμε τις παρακάτω μερικές παράγωγους:

$$\frac{\partial c(t, x)}{\partial t} = \frac{\partial c_{ss}(x)}{\partial t} + \frac{\partial c_{us}(t, x)}{\partial t} = \frac{\partial c_{us}(t, x)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c_{ss}(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{us}(t,x)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(c_o - \frac{c_o}{L} x \right) + \frac{\partial^2 c_{us}(t,x)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c_{us}(t,x)}{\partial x^2}$$

και παρατηρούμε ότι $c(t,x)$ και $c_{us}(t,x)$ πρέπει να ικανοποιούν την ίδια μερική διαφορική εξίσωση. Η αρχική και οι οριακές συνθήκες για τη συγκέντρωση $c_{us}(t,x)$ πρέπει να είναι:

$$c(t,0) = c_{ss}(0) + c_{us}(t,0) \Rightarrow c_{us}(t,0) = c(t,0) - c_{ss}(0) = c_o - c_o = 0$$

$$c(t,L) = c_{ss}(L) + c_{us}(t,L) \Rightarrow c_{us}(t,L) = c(t,L) - c_{ss}(L) = 0 - 0 = 0$$

$$c(0,L) = c_{ss}(x) + c_{us}(0,x) \Rightarrow c_{us}(0,x) = c(0,x) - c_{ss}(x) = f(x) - c_{ss}(x)$$

Επομένως η μερική διαφορική εξίσωση και οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιεί η συγκέντρωση $c_{us}(t,x)$ είναι:

$$\frac{\partial c_{us}(t,x)}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 c_{us}(t,x)}{\partial x^2} \quad (\Pi 10)$$

$$c_{us}(t,0) = 0 \quad (\Pi 11)$$

$$c_{us}(t,L) = 0 \quad (\Pi 12)$$

$$c_{us}(0,x) = f(x) - c_{ss}(x) \quad (\Pi 13)$$

Βάσει της μεθόδου διαχωρισμού μεταβλητών, θεωρούμε ότι υπάρχει μια λύση με μορφή:

$$c_{us}(t,x) = T(t) \cdot X(x) \quad (\Pi 14)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (Π14) στη (Π10) προκύπτει:

$$\begin{aligned} X(x) \frac{dT(t)}{dt} &= \mathcal{D}_{AB,e} T(t) \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \\ \Rightarrow \frac{1}{\mathcal{D}_{AB,e} T(t)} \frac{dT(t)}{dt} &= \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\lambda^2 \end{aligned}$$

Παρατηρούμε ότι κάθε πλευρά της παραπάνω εξίσωσης είναι συνάρτηση μόνο μιας μεταβλητής. Επομένως, τα δύο σκέλη της εξίσωσης είναι ίσα με μια σταθερά $-\lambda^2$, όπου λ είναι μια θετική, πραγματική σταθερά. Οι λύσεις των παραπάνω διαφορικών εξισώσεων είναι ως εξής:

$$\frac{1}{\mathcal{D}_{AB,e} T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = -\lambda^2 \Rightarrow \frac{dT(t)}{dt} = -\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} T(t)$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \frac{dT(t)}{T(t)} &= -\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} dt \Rightarrow \int_{T(0)=A_1}^{T(t)} \frac{dT(t)}{T(t)} = -\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} \int_0^t dt \\
\Rightarrow \ln[T(t)] \Big|_{A_1}^{T(t)} &= -\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t \Rightarrow \ln\left[\frac{T(t)}{A_1}\right] = -\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t \\
\Rightarrow T(t) &= A_1 \exp[-\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t]
\end{aligned} \tag{Π15}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} &= -\lambda^2 \Rightarrow \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \lambda^2 X(x) = 0 \\
\Rightarrow X(x) &= B_1 \sin[\lambda x] + B_2 \cos[\lambda x]
\end{aligned} \tag{Π16}$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων (Π15) και (Π16) στην εξίσωση (Π14) δίνει:

$$\begin{aligned}
c_{us}(t,x) &= A_1 \exp[-\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t] \{B_1 \sin[\lambda x] + B_2 \cos[\lambda x]\} \\
\Rightarrow c_{us}(t,x) &= \exp[-\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t] \{\alpha \sin[\lambda x] + \beta \cos[\lambda x]\}
\end{aligned} \tag{Π17}$$

Όπου οι σταθερές $\alpha=A_1 B_1$ και $\beta=A_1 B_2$ προσδιορίζονται από τις συνθήκες (Π11)-(Π13). Από την οριακή συνθήκη (Π11) λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned}
0 &= \exp[-\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t] \{\alpha \sin[0] + \beta \cos[0]\} \\
\Rightarrow \beta &= 0
\end{aligned} \tag{Π18}$$

Βάσει της (Π18) η εξίσωση (Π17) απλουστεύει ως εξής:

$$c_{us}(t,x) = \alpha \sin[\lambda x] \exp[-\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t] \tag{Π19}$$

Από την οριακή συνθήκη (Π12) λαμβάνουμε:

$$0 = \alpha \sin[\lambda L] \exp[-\lambda^2 \mathcal{D}_{AB,e} t]$$

Η παραπάνω συνθήκη ικανοποιείται και με $\alpha_1=0$, αλλά αυτή η περίπτωση δεν είναι επιθυμητή γιατί μηδενίζει τη λύση (Π19), $c_{us}(t,x) = 0$. Επομένως, η συνθήκη αυτή ικανοποιείται μόνο για τις τιμές της σταθεράς λ όπου:

$$\begin{aligned}
\sin[\lambda L] &= 0 \\
\Rightarrow \lambda &= \frac{n\pi}{L} \quad \forall n=\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots
\end{aligned}$$

Το $n = 0$ δεν συμπεριλαμβάνεται γιατί μηδενίζει τη λύση, $c_{us}(t, x) = 0$. Οι τιμές της σταθεράς λ ονομάζονται ιδιοτιμές του προβλήματος και συμβολίζονται με τον κάτω δείκτη n ως εξής:

$$\Rightarrow \lambda_n = \frac{n\pi}{L} \quad (\text{Π20})$$

Για κάθε ιδιοτιμή λ_n έχουμε μια ιδιοσυνάρτηση $(c_{us})_n$:

$$(c_{us})_n(t, x) = \alpha_n \sin[\lambda_n x] \exp[-\lambda_n^2 \mathcal{D}_{AB,e} t] \quad \forall n=1, 2, 3, \dots$$

Κρατάμε μόνο τις θετικές τιμές του n , γιατί οι ιδιοσυναρτήσεις $(c_{us})_n$ στην προκειμένη περίπτωση είναι ίδιες για $+n$ και $-n$. Κάθε μια από τις ιδιοσυναρτήσεις ικανοποιεί τη μερική διαφορική εξίσωση (Π10) καθώς και τις οριακές συνθήκες (Π11) και (Π12). Γι' αυτό το λόγο οι σταθερές α_n εξαρτώνται από την ιδιοτιμή n . Επομένως υπάρχει ένας άπειρος αριθμός λύσεων που ικανοποιεί την εξίσωση (Π10). Επειδή το πρόβλημα είναι γραμμικό, ο γραμμικός συνδυασμός (superposition) των ιδιοσυναρτήσεων επίσης ικανοποιεί την εξίσωση (Π10) και τις οριακές συνθήκες (Π11) και (Π12):

$$(c_{us})_n(t, x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin[\lambda_n x] \exp[-\lambda_n^2 \mathcal{D}_{AB,e} t] \quad (\text{Π21})$$

Οι σταθερές α_n προσδιορίζονται από την αρχική συνθήκη (Π13) ως εξής:

$$f(x) - c_{ss}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin[\lambda_n x] \exp[-\lambda_n^2 \mathcal{D}_{AB,e} 0]$$

$$\Rightarrow f(x) - c_{ss}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin[\lambda_n x]$$

Πολλαπλασιάζοντας την παραπάνω εξίσωση με $\sin[m\pi x/L]$ και ολοκληρώνοντας από το 0 στο L προκύπτει:

$$\int_0^L \sin\left[\frac{m\pi x}{L}\right] [f(x) - c_{ss}(x)] dx = \int_0^L \sin\left[\frac{m\pi x}{L}\right] \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin\left[\frac{n\pi x}{L}\right] dx \quad (\text{Π22})$$

Οι όροι $\sin[n\pi x/L] \quad \forall n=1, 2, 3, \dots$ είναι ορθογώνιοι μεταξύ τους και ισχύει η σχέση:

$$\int_{x_1}^{x_2} \sin\left[\frac{n\pi x}{L}\right] \sin\left[\frac{m\pi x}{L}\right] dx = 0 \quad \forall m \neq n$$

Επομένως το δεξί σκέλος της εξίσωσης (Π22) δεν είναι μηδενικό μόνο για την περίπτωση $m=n$

$$\Rightarrow \int_0^L \sin\left[\frac{m\pi x}{L}\right] [f(x) - c_{ss}(x)] dx = \alpha_n \int_0^L \sin^2\left[\frac{n\pi x}{L}\right] dx$$

Το ολοκλήρωμα της στοιχειώδους συνάρτησης $\sin^2(ax)$ ως προς το x είναι $x/2 - \sin(2a)/4a + C$, οπότε:

$$\int_0^L \sin^2 \left[\frac{n\pi x}{L} \right] dx = \left\{ \frac{x}{2} - \frac{L}{4n\pi} \sin \left[\frac{2n\pi x}{L} \right] \right\} \Big|_0^L = \left[\frac{L}{2} - 0 \right] - \left[\frac{L}{4n\pi} - \frac{L}{4n\pi} \right] = \frac{L}{2}$$

Οι σταθερές α_n προσδιορίζονται βάσει των παραπάνω δύο εξισώσεων ως εξής:

$$\alpha_n = \frac{2}{L} \int_0^L \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] [f(x) - c_{ss}(x)] dx \quad \forall n=1, 2, 3, \dots \quad (\Pi 23)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π8), (Π9), (Π20) και (Π21), η αναλυτική λύση $c(x,t)$ του αρχικού προβλήματος (Π1)-(Π4) ορίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} c(t,x) &= c_{ss}(x) + c_{us}(t,x) \\ &= c_o - \frac{c_o}{L}x + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \exp \left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{L^2} \right] \end{aligned} \quad (\Pi 24)$$

όπου οι σταθερές α_n δίνονται από την εξίσωση (Π23).

Για την ειδική περίπτωση όπου $f(x)=0$ και $c_{ss}(x)=c_o(1-x/L)$ η εξίσωση (Π23) παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \left[0 - \left(c_o - \frac{c_o}{L}x \right) \right] dx \\ \Rightarrow \alpha_n &= -\frac{2c_o}{L} \int_0^L \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \left(1 - \frac{x}{L} \right) dx \\ \Rightarrow \alpha_n &= -\frac{2c_o}{L} \int_0^L \left\{ \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] - \frac{x}{L} \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \right\} dx \\ \Rightarrow \alpha_n &= -\frac{2c_o}{L} \left\{ -\frac{L}{n\pi} \cos \left[\frac{n\pi x}{L} \right] + \frac{x}{n\pi} \cos \left[\frac{n\pi x}{L} \right] - \frac{L}{n^2 \pi^2} \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \right\} \Big|_0^L \\ \Rightarrow \alpha_n &= -\frac{2c_o}{L} \left\{ -\left(\frac{L}{n\pi} \cos n\pi - \frac{L}{n\pi} \right) + \left(\frac{L}{n\pi} \cos n\pi - 0 \right) - (0-0) \right\} \\ \Rightarrow \alpha_n &= -\frac{2c_o}{L} \left\{ \frac{L}{n\pi} \right\} \\ \Rightarrow \alpha_n &= -\frac{2c_o}{n\pi} \end{aligned} \quad (\Pi 25)$$

όπου χρησιμοποιήθηκε το ολοκλήρωμα:

$$\int x \sin \alpha x \, dx = -x \frac{\cos \alpha x}{\alpha} + \frac{\sin \alpha x}{\alpha^2} + c$$

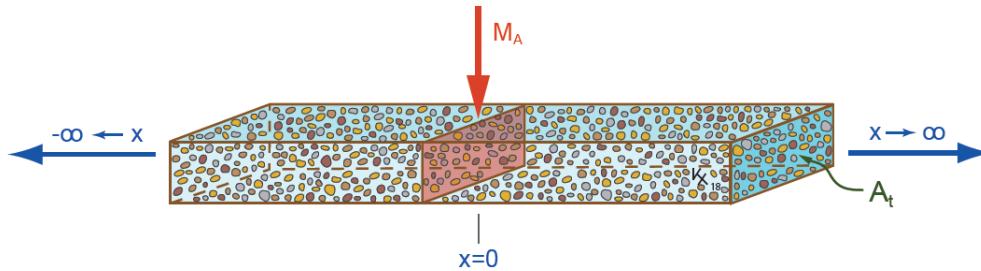
Αντικατάσταση της εξίσωσης (Π25) στην (Π24) δίνει:

$$\begin{aligned} c(t,x) &= c_o - \frac{c_o}{L} x + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{2c_o}{n\pi} \right) \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \exp \left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{L^2} \right] \\ \Rightarrow c(t,x) &= c_o - \frac{c_o}{L} x - \frac{2c_o}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \exp \left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{L^2} \right] \\ \Rightarrow \frac{c(t,x)}{c_o} &= 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \exp \left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{L^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{Π26})$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι ταυτόσημη της αναλυτικής λύσης (3.85).

3.2.4 Παλμική διαταραχή σε μονοδιάστατο πορώδες μέσο

Εξετάζουμε το πρόβλημα της διάχυσης υγρού ρύπου σε ένα μακρύ ομογενές, κορεσμένο με νερό πορώδες μέσο απείρου μήκους. Μια ποσότητα M_A ρύπου εισάγεται στο μέσο του πορώδους μέσου με τη μορφή παλμικής διαταραχής και κατόπιν διαχέεται μέσα στο πορώδες (βλέπε Σχήμα 3.17). Θεωρούμε ότι για ένα σχετικά λεπτό πορώδες μέσο, η συγκέντρωση του ρύπου σε όλη τη διατομή (A_t) είναι ομοιόμορφη και ο ρύπος διαχέεται μόνο κατά την αξονική κατεύθυνση x .



Σχήμα 3.17: Μονοδιάστατο πορώδες μέσο (απείρου μήκους), κορεσμένο με νερό, όπου μια ποσότητα υγρού ρύπου (M_A) εισάγεται στο $x=0$, ομοιόμορφα κατανεμημένη στη διατομή A_t . Ο ρύπος διαχέεται στην κατεύθυνση x .

Η συγκέντρωση του ρύπου περιγράφεται προσεγγιστικά από το δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick, σε καρτεσιανές συντεταγμένες:

$$\frac{\partial c(t,x)}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} \quad (3.86)$$

τις οριακές συνθήκες:

$$c(t, \pm\infty) = 0 \quad (3.87)$$

και την αρχική συνθήκη παλμικής διαταραχής που περιγράφεται μαθηματικά με τη σχέση:

$$c(0,x) = \frac{M_A}{A_t} \delta(x) \quad (3.88)$$

όπου A_t είναι η διατομή του πορώδους μέσου και $\delta(x)$ είναι η συνάρτηση δέλτα (μοναδιαίος παλμός) που μαθηματικά ορίζεται ως (Kreyszig, 1993, p. 287):

$$\delta(x-\alpha) = \begin{cases} \infty & x=\alpha \\ 0 & x \neq \alpha \end{cases} \quad (3.89)$$

και

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-\alpha) dx = 1 \quad (3.90)$$

Η συνθήκη (3.87) περιγράφει ότι το σύστημα είναι απείρων διαστάσεων ($x \rightarrow \pm\infty$) και η αρχική συνθήκη (3.88) ικανοποιεί το ισοζύγιο μάζας για τη συνολική ποσότητα του ρύπου A στο πορώδες μέσο:

$$A_t \int_{-\infty}^{\infty} c(t,x) dx = M_A \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{A}(x) dx = M_A \quad (3.91)$$

Η συμμετρία του συστήματος επιβάλλει ομοιόμορφη διάχυση του ρύπου δεξιά και αριστερά. Επομένως η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί για το μισό πορώδες μέσο ($x>0$) ως εξής:

$$\int_0^{\infty} c(t,x) dx = \frac{M_A}{2A_t} \quad (3.92)$$

Εφαρμογή του μετασχηματισμού Laplace ως προς το χρόνο t στο δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick δίνει τη συνήθη διαφορική εξίσωση:

$$s\tilde{c}(s,x) - c(0,x) = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{d^2\tilde{c}(s,x)}{dx^2} \quad (3.93)$$

Βάσει της αρχικής συνθήκης (3.88), $c(0,x)=0$ για κάθε $x \neq 0$. Επομένως η παραπάνω εξίσωση απλουστεύεται ως εξής:

$$\frac{d^2\tilde{c}(s,x)}{dx^2} - \frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \tilde{c}(s,x) = 0 \quad (3.94)$$

και η γενική της λύση είναι (βλέπε κεφάλαιο: Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο):

$$\tilde{c}(s,x) = A(s) \exp\left[-\left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}}\right)^{1/2} x\right] + B(s) \exp\left[\left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}}\right)^{1/2} x\right] \quad (3.95)$$

όπου $A(s)$ και $B(s)$ είναι παράμετροι που πρέπει να βρεθούν από τις μετασχηματισμένες οριακές συνθήκες. Βάσει της συνθήκης (3.87) και οι δύο παράμετροι πρέπει να κρατηθούν γιατί το πορώδες μέσο είναι απείρου μήκους ($x \rightarrow \pm\infty$). Για τη διάχυση στην αριστερή πλευρά του πορώδους μέσου ισχύει:

$$\tilde{c}(s,x) = B(s)e^{\left(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}\right)x} \quad x < 0 \quad [A(s) = 0] \quad (3.96)$$

και για τη διάχυση στη δεξιά πλευρά του πορώδους μέσου ισχύει:

$$\tilde{c}(s,x) = A(s)e^{-\left(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}\right)x} \quad x > 0 \quad [B(s) = 0] \quad (3.97)$$

Εφαρμογή του μετασχηματισμού Laplace ως προς το t στην εξίσωση (3.92) δίνει:

$$\begin{aligned} L\left\{\int_0^\infty c(t,x) dx\right\} &= L\left\{\frac{M_A}{2A_t}\right\} \\ \Rightarrow \int_0^\infty e^{-st} \int_0^\infty c(t,x) dx dt &= \int_0^\infty \frac{M_A}{2A_t} e^{-st} dt \\ \Rightarrow \int_0^\infty \tilde{c}(s,x) dx &= \frac{M_A}{2A_t s} \end{aligned} \quad (3.98)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.97) στην (3.98) βρίσκεται η παράμετρος $A(s)$:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty A(s)e^{-\left(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}\right)x} dx &= \frac{M_A}{2A_t s} \\ \Rightarrow \frac{-A(s)}{\sqrt{s/\mathcal{D}_e}} e^{-\left(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}\right)x} \Big|_0^\infty &= \frac{M_A}{2A_t s} \\ \Rightarrow A(s) &= \frac{M_A}{2A_t \sqrt{s \mathcal{D}_{AB,e}}} \end{aligned} \quad (3.99)$$

Αντικατάσταση της εξίσωσης (3.99) στην (3.97) δίνει τη συγκέντρωση σε χρόνο Laplace:

$$\tilde{c}(s,x) = \frac{M_A}{2A_t \sqrt{\mathcal{D}_{AB,e}}} \frac{e^{-\left(x/\sqrt{\mathcal{D}_{AB,e}}\right)\sqrt{s}}}{\sqrt{s}} \quad (3.100)$$

στην οποία εφαρμόζεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός Laplace ως εξής:

$$c(t,x) = L^{-1}[\tilde{c}(s,x)] = \frac{M_A}{2A_t \sqrt{\mathcal{D}_{AB,e}}} L^{-1}\left[\frac{e^{-\left(x/\sqrt{\mathcal{D}_{AB,e}}\right)\sqrt{s}}}{\sqrt{s}}\right] \quad (3.101)$$

Από πίνακες μετασχηματισμών Laplace (βλέπε κεφάλαιο: Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο) βρίσκεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός:

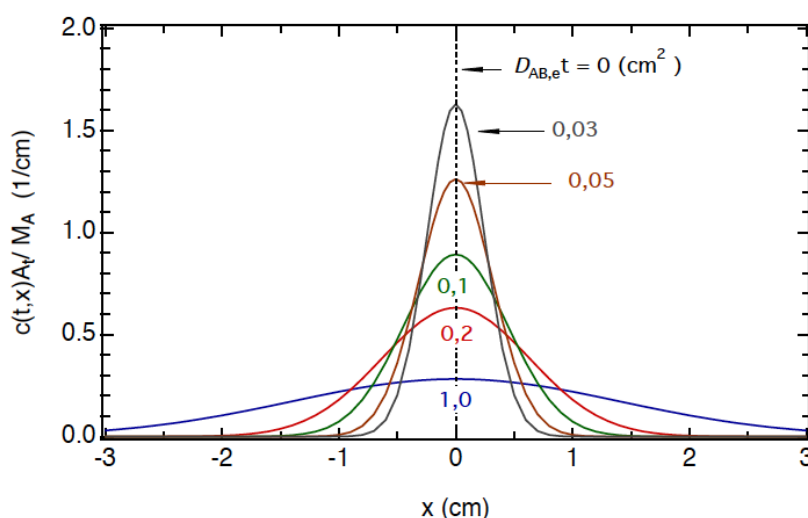
$$L^{-1}\left[\frac{e^{-\alpha\sqrt{s}}}{\sqrt{s}}\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-\alpha^2/4t} \quad (3.102)$$

Εφαρμογή του αντίστροφου μετασχηματισμού (3.102) με $\alpha=x/\sqrt{\mathcal{D}_e}$ στη συνάρτηση (3.101) δίνει τη ζητούμενη αναλυτική λύση:

$$c(t,x) = \frac{M_A}{2A_t\sqrt{\pi\mathcal{D}_{AB,e}t}} \exp\left[\frac{-x^2}{4\mathcal{D}_{AB,e}t}\right] \quad \forall x, t>0 \quad (3.103)$$

Η ίδια ακριβώς έκφραση προκύπτει και από τη λύση της εξίσωσης (3.96) που περιγράφει τη διάχυση του ρύπου στην αριστερή πλευρά του πορώδους μέσου. Επομένως η λύση (3.103) προσομοιώνει τη συγκέντρωση του διαχεόμενου ρύπου σε κάθε σημείο x ($-\infty < x < \infty$) του πορώδους μέσου.

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (3.103) για διάφορες συνθήκες παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.18. Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του διαχεόμενου ρύπου είναι απλά μια κατανομή Gauss. Η παλμική διαταραχή αποσβένεται με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 3.18: Κατανομή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του διαχεόμενου ρύπου στο πορώδες μέσο, βάσει της αναλυτικής λύσης (3.103), για διαφορετικές τιμές του γινομένου $\mathcal{D}_{AB,e}t$.

Η αναλυτική λύση (3.103) θα πρέπει να ικανοποιεί το ισοζύγιο μάζας (3.91) για κάθε $t>0$. Η συνθήκη αυτή επιβεβαιώνεται με ολοκλήρωση της αναλυτικής λύσης:

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(t,x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{M_A}{2A_t\sqrt{\pi\mathcal{D}_{AB,e}t}} \exp\left[\frac{-x^2}{4\mathcal{D}_{AB,e}t}\right] dx \quad (3.104)$$

Η συμμετρία της διάχυσης επιτρέπει τη μετατροπή της (3.104) ως εξής:

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(t,x) dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{M_A}{2A_t \sqrt{\pi \mathcal{D}_{AB,e} t}} \exp\left[\frac{-x^2}{4 \mathcal{D}_{AB,e} t}\right] dx \quad (3.105)$$

Χρησιμοποιώντας τον παρακάτω μετασχηματισμό

$$u = \frac{x}{\sqrt{4 \mathcal{D}_{AB,e} t}} \quad (3.106)$$

στην εξίσωση (3.105) προκύπτει:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} c(t,x) dx &= \frac{M_A}{A_t \sqrt{\pi \mathcal{D}_{AB,e} t}} \int_0^{\infty} \exp[-u^2] \sqrt{4 \mathcal{D}_{AB,e} t} du \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} c(t,x) dx &= \frac{M_A}{A_t} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp[-u^2] du \end{aligned} \quad (3.107)$$

Βάσει του ορισμού της συνάρτησης σφάλματος:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx \quad (3.108)$$

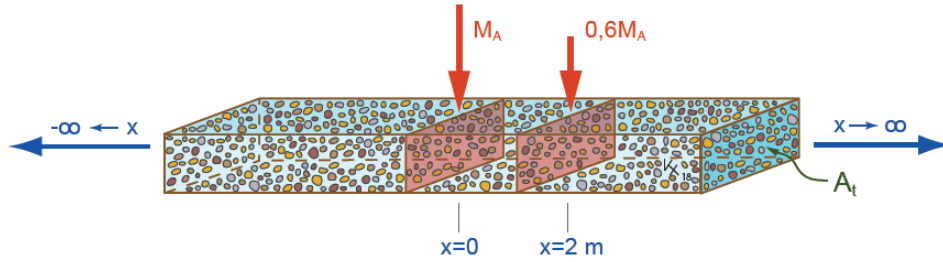
η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} c(t,x) dx &= \frac{M_A}{A_t} \text{erf}(\infty) = \frac{M_A}{A_t} (1) \\ \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} c(t,x) dx &= \frac{M_A}{A_t} \end{aligned} \quad (3.109)$$

Η εξίσωση (3.109) είναι ακριβώς ίδια με την εξίσωση (3.91). Επομένως η αναλυτική λύση ικανοποιεί το ισοζύγιο μάζας (3.91).

Παράδειγμα 3.15

Να βρεθεί η αναλυτική εξίσωση που περιγράφει τη διάχυση ενός υγρού ρύπου Α σε ένα μακρύ (απείρων διαστάσεων), ομογενές, κορεσμένο με νερό πορώδες μέσο όταν μια ποσότητα M_A του ρύπου εισάγεται στη μέση του πορώδους μέσου με τη μορφή παλμικής διαταραχής και συγχρόνως μια δεύτερη ποσότητα $0,6M_A$ εισάγεται με τη μορφή παλμικής διαταραχής 2 m δεξιά από το κέντρο του πορώδους μέσου ($x=2$), όπως φαίνεται στο Σχήμα Π3.15. Θεωρείστε ότι ο υγρός ρύπος κατανέμεται ομοιόμορφα στη διατομή A_t και ότι ο ρύπος διαχέεται στην κατεύθυνση x .



Σχήμα Π3.15: Μονοδιάστατο πορώδες μέσο (απείρου μήκους), κορεσμένο με νερό, όπου μια ποσότητα υγρού ρύπου A (M_A) εισάγεται στο $x=0$ και μια δεύτερη ποσότητα $0,6M_A$ εισάγεται στο $x=2$ m. Ο ρύπος διαχέεται στην κατεύθυνση x .

Λύση:

Η συγκέντρωση του ρύπου στο μονοδιάστατο σωλήνα, ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί άπειρων διαστάσεων, περιγράφεται προσεγγιστικά από το δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick:

$$\frac{\partial c(t,x)}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 c(t,x)}{\partial x^2} \quad (\Pi 1)$$

τις οριακές συνθήκες:

$$c(t, \pm\infty) = 0 \quad (\Pi 2)$$

και την αρχική συνθήκη για τις δύο παλμικές διαταραχές που περιγράφονται μαθηματικά με τη σχέση:

$$c(0,x) = \frac{M_A}{A_t} \delta(x) + \frac{0,6M_A}{A_t} \delta(x-2) \quad (\Pi 3)$$

όπου A_t είναι η διατομή του μονοδιάστατου πορώδους μέσου και $\delta(x)$ είναι η συνάρτηση δέλτα. Ο δεύτερος νόμος διάχυσης του Fick περιγράφεται από μια μερική διαφορική εξίσωση δευτέρου βαθμού, η οποία είναι γραμμική ως προς τη συγκέντρωση $c(t,x)$. Επομένως, βάσει της αρχής της επαλληλίας ή υπέρθεσης (superposition principle) η λύση του προβλήματος ισούται με το άθροισμα των λύσεων για κάθε μία από τις δύο παλμικές διαταραχές ξεχωριστά. Δηλαδή η συνεισφορά κάθε παλμικής διαταραχής είναι ανεξάρτητη από την ύπαρξη της άλλης, εφαρμόζεται δηλαδή σαν να μην υπήρχε η άλλη. Για την παλμική διαταραχή στο $x=0$ η λύση δίνεται από την εξίσωση (3.96)

$$c_1(t,x) = \frac{M_A}{2A_t \sqrt{\pi \mathcal{D}_{AB,e} t}} \exp\left[\frac{-x^2}{4 \mathcal{D}_{AB,e} t}\right] \quad \forall x, t > 0 \quad (\Pi 4)$$

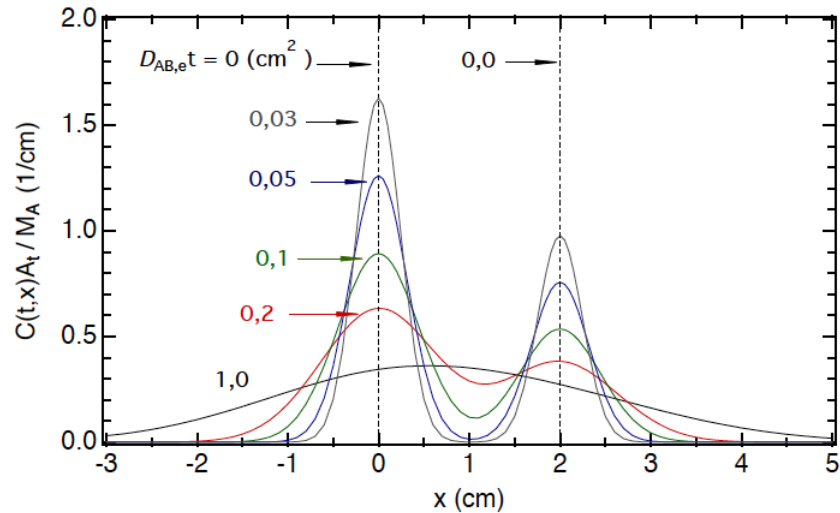
και για την παλμική διαταραχή στο $x=2$ m, η λύση δίνεται από (Π4) αντικαθιστώντας $0,6M_A$ για M_A και $x-2$ για x :

$$c_2(t,x) = \frac{0,6M_A}{2A_t \sqrt{\pi \mathcal{D}_{AB,e} t}} \exp\left[\frac{-(x-2)^2}{4 \mathcal{D}_{AB,e} t}\right] \quad \forall x, t > 0 \quad (\Pi 5)$$

Άρα ή συγκέντρωση του ρύπου A στο σωλήνα δίνεται από τη σχέση:

$$c(t, x) = c_1(t, x) + c_2(t, x)$$

$$\Rightarrow c(t, x) = \frac{M_A}{2A_t \sqrt{\pi \mathcal{D}_{AB,e} t}} \left\{ \exp \left[\frac{-x^2}{4 \mathcal{D}_{AB,e} t} \right] + 0,6 \exp \left[\frac{-(x-2)^2}{4 \mathcal{D}_{AB,e} t} \right] \right\} \quad \forall x, t > 0 \quad (\text{Π6})$$



Σχήμα Π3.15α: Κατανομή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης των δύο διαχεόμενων παλμικών διαταραχών του υγρού ρύπου μέσα στο μονοδιάστατο πορώδες μέσο, βάσει της αναλυτικής λύσης (Π6), για διαφορετικές τιμές του γινομένου $\mathcal{D}_{AB,e} t$.

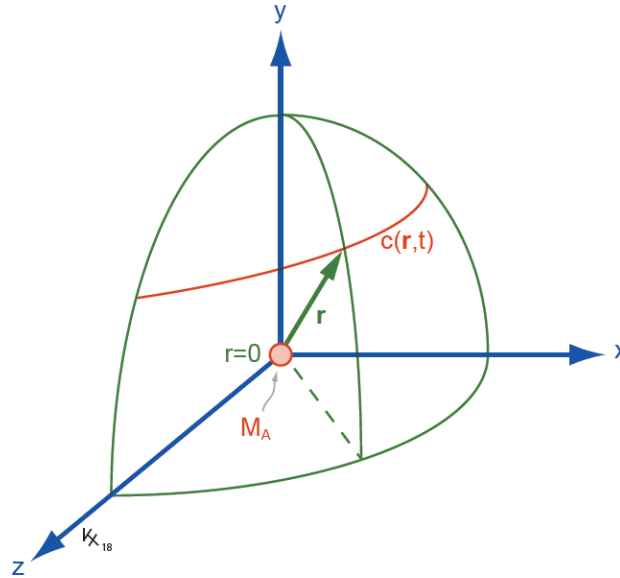
Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (Π6) για διάφορες συνθήκες απεικονίζεται στο Σχήμα Π3.15α. Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του διαχεόμενου ρύπου είναι απλά το άθροισμα δυο κατανομών Gauss, οι οποίες λειτουργούν ανεξάρτητα και αποσβένονται με την πάροδο του χρόνου.

3.2.5 Διάχυση από στιγμιαία σημειακή πηγή σε τρισδιάστατο πορώδες μέσο

Εξετάζουμε το πρόβλημα σφαιρικής διάχυσης σημειακής πηγής υγρού ρύπου σε ένα κορεσμένο με νερό πορώδες μέσο, απείρων διαστάσεων όπου το νερό είναι στάσιμο. Θεωρούμε ότι μια προκαθορισμένη μάζα, M_A , ουσίας A εισέρχεται στιγμιαία στο πορώδες μέσο στο σημείο $r=0$ τη χρονική στιγμή $t=0$. Βάσει της αρχής διατήρησης της μάζας, η συνολική μάζα της ουσίας A στο πορώδες μέσο διατηρείται σταθερή για κάθε χρονική στιγμή $t>0$. Η απαίτηση αυτή εκφράζεται μαθηματικά με την ολοκληρωτική σχέση

$$\int_0^{\infty} c(t, r) 4\pi r^2 dr = M_A \quad t > 0 \quad (3.110)$$

όπου $4\pi r^2$ είναι μια σφαιρική επιφάνεια με ακτίνα r (βλέπε Σχήμα 3.19).



Σχήμα 3.19: Στιγμιαία σημειακή πηγή σε τρισδιάστατο πορώδες μέσο κορεσμένο με νερό. Η υγρή ουσία Α διαχέεται συμμετρικά σε σφαιρικό χώρο.

Η συγκέντρωση του ρύπου στο πορώδες μέσο περιγράφεται προσεγγιστικά από το δεύτερο νόμο διάχυσης του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (3.111)$$

την αρχική συνθήκη

$$c(0,r) = M_A \delta(r), \quad \delta(r) = \begin{cases} 1 & r=0 \\ 0 & r \neq 0 \end{cases} \quad (3.112)$$

και την οριακή συνθήκη

$$c(t, \infty) = 0 \quad (3.113)$$

όπου δ είναι μια παραλλαγμένη σχέση Dirac δέλτα $[1/L^3]$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι με την παρακάτω αλλαγή μεταβλητής (Glicksman, 2000)

$$u = cr \quad (3.114)$$

η εξίσωση (3.110) απλουστεύεται σημαντικά ως εξής:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial t} \quad (3.115)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r^3} \quad (3.116)$$

$$\frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2u}{r^3} \quad (3.117)$$

Με αντικατάσταση των εξισώσεων (3.115)-(3.117) στην (3.111) προκύπτει:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial t} &= \mathcal{D}_{AB,e} \left[\left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r^3} \right) + \left(\frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2u}{r^3} \right) \right] \\
\Rightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial t} &= \mathcal{D}_{AB,e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \\
\Rightarrow \frac{\partial u}{\partial t} &= \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}
\end{aligned} \tag{3.118}$$

Δηλαδή με την αλλαγή μεταβλητής (3.114) ο δεύτερος νόμος διάχυσης του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες (3.111) παίρνει τη μορφή του νόμου του Fick σε καρτεσιανές συντεταγμένες (3.5), η οποία είναι μια απλούστερη εξίσωση και βοηθά στην ευκολότερη αναλυτική επίλυση προβλημάτων διάχυσης σε σφαιρικά συστήματα. Επίσης με την αλλαγή μεταβλητής (3.114) οι εξισώσεις (3.112) και (3.113) τροποποιούνται ως εξής:

$$u(0,r) = 0 \quad r > 0 \tag{3.119}$$

$$u(t,\infty) = 0 \tag{3.120}$$

Εφαρμογή του μετασχηματισμού Laplace ως προς το t στην εξίσωση (3.118) δίνει την συνήθη διαφορική εξίσωση:

$$s\tilde{u}(s,r) - u(0,r) = \mathcal{D}_{AB,e} \frac{d^2 \tilde{u}(s,r)}{dr^2} \tag{3.121}$$

Βάσει της συνθήκης (3.119) η παραπάνω εξίσωση απλουστεύεται ως εξής:

$$\frac{d^2 \tilde{u}(s,r)}{dr^2} - \frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \tilde{u}(s,r) = 0 \tag{3.122}$$

και η γενική της λύση είναι (βλέπε κεφάλαιο: Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο):

$$\tilde{u}(s,r) = A(s) \exp \left[- \left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \right)^{1/2} r \right] + B(s) \exp \left[\left(\frac{s}{\mathcal{D}_{AB,e}} \right)^{1/2} r \right] \tag{3.123}$$

όπου $A(s)$ και $B(s)$ είναι παράμετροι που πρέπει να βρεθούν από τις μετασχηματισμένες οριακές συνθήκες. Βάσει της συνθήκης (3.120) η συγκέντρωση $\tilde{u}(s,r)$ πρέπει να φθίνει μακριά από τη σημειακή πηγή, επομένως ο όρος στην (3.123) που περιλαμβάνει το θετικό εκθέτη είναι φυσικά αδύνατο να υπάρχει, άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι $B(s)=0$. Η αποδεκτή λύση της μετασχηματισμένης συγκέντρωσης του ρύπου μετά την αντικατάσταση της μεταβλητής $c=u/r$ είναι

$$\begin{aligned}
\tilde{u}(s,r) &= \tilde{c}(s,r)r = A(s) e^{-\left(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}\right)r} \\
\Rightarrow \tilde{c}(s,r) &= \frac{A(s)}{r} e^{-\left(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}\right)r} \quad r > 0
\end{aligned} \tag{3.124}$$

Εφαρμογή του μετασχηματισμού Laplace ως προς το t στην εξίσωση (3.110) δίνει:

$$\begin{aligned} L\left\{\int_0^{\infty} u(t,r) 4\pi r^2 dr\right\} &= L\{M_A\} \\ \Rightarrow \int_0^{\infty} e^{-st} \int_0^{\infty} u(t,r) 4\pi r^2 dr dt &= \int_0^{\infty} M_A e^{-st} dt \\ \Rightarrow 4\pi \int_0^{\infty} \tilde{c}(s,r) r^2 dr &= \frac{M_A}{s} \end{aligned} \quad (3.125)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.124) στην (3.125) προκύπτει

$$4\pi A(s) \int_0^{\infty} e^{-(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}})r} r dr = \frac{M_A}{s} \quad (3.126)$$

Το ολοκλήρωμα στην παραπάνω σχέση βρίσκεται με ολοκλήρωση κατά παράγοντες (integration by parts) ως εξής:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}})r} r dr &= \frac{-1}{\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}} \left[re^{-(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}})r} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} e^{-(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}})r} dr \right] \\ &= \frac{-1}{\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}} \left[0 - \frac{e^{-(\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}})r}}{\sqrt{s/\mathcal{D}_{AB,e}}} \Big|_0^{\infty} \right] = \frac{\mathcal{D}_{AB,e}}{s} \end{aligned} \quad (3.127)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.127) στην (3.126), η παράμετρος $A(s)$ παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned} 4\pi A(s) \frac{\mathcal{D}_{AB,e}}{s} &= \frac{M_A}{s} \\ \Rightarrow A(s) &= \frac{M_A}{4\pi \mathcal{D}_{AB,e}} \end{aligned} \quad (3.128)$$

Αντικατάσταση της εξίσωσης (3.128) στην (3.124) δίνει τη συγκέντρωση σε χρόνο Laplace:

$$\Rightarrow \tilde{c}(s,r) = \frac{M_A}{4\pi \mathcal{D}_e r} e^{-(\sqrt{s/\mathcal{D}_e})r} \quad r>0 \quad (3.129)$$

στην οποία εφαρμόζεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός Laplace ως εξής:

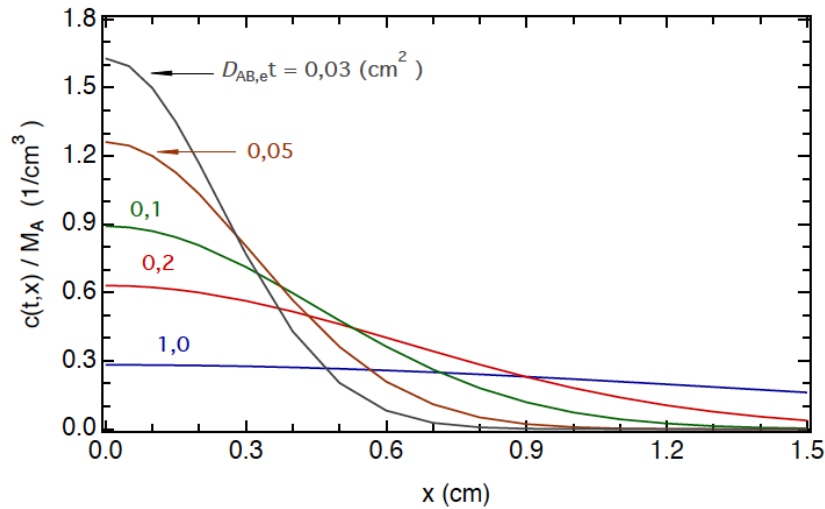
$$c(t,r) = L^{-1}[\tilde{c}(s,r)] = \frac{M_A}{4\pi \mathcal{D}_{AB,e} r} L^{-1}\left[e^{-(r/\sqrt{\mathcal{D}_{AB,e}})\sqrt{s}}\right] \quad (3.130)$$

Από πίνακες μετασχηματισμών Laplace (βλέπε κεφάλαιο: Θεωρητικό και Μαθηματικό Υπόβαθρο) βρίσκεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός:

$$\mathcal{L}^{-1}\left[e^{-\alpha\sqrt{s}}\right] = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi t^3}} e^{-\alpha^2/4t} \quad (3.131)$$

Εφαρμογή του αντίστροφου μετασχηματισμού (3.131), με $\alpha = r / \sqrt{\mathcal{D}_{AB,e}}$ στη συνάρτηση (3.130) δίνει τη ζητούμενη αναλυτική λύση:

$$c(t,r) = \frac{M_A}{(4\pi \mathcal{D}_{AB,e} t)^{3/2}} \exp\left[\frac{-r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e} t}\right] \quad \forall r, t > 0 \quad (3.132)$$



Σχήμα 3.20: Κατανομή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του διαχεόμενου υγρού ρύπου μέσα στο τρισδιάστατο πορώδες, βάσει της αναλυτικής λύσης (3.132), για διαφορετικές τιμές του γινομένου $\mathcal{D}_{AB,e} t$.

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (3.132) για διάφορες συνθήκες παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.20. Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του διαχεόμενου υγρού ρύπου είναι πάντα μέγιστη στο κέντρο του σφαιρικού χώρου όπου και υπήρξε η στιγμιαία σημειακή πηγή και ελαττώνεται ακτινικά στο σφαιρικό χώρο. Η στιγμιαία σημειακή πηγή αποσβένεται με την πάροδο του χρόνου.

Παράδειγμα 3.16

Να επαληθευθεί αναλυτικά με κάθε λεπτομέρεια ότι η αναλυτική λύση (3.132) ικανοποιεί το δεύτερο νόμο του Fick.

Λύση:

Ο δεύτερος νόμος του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες για σταθερό συντελεστή μοριακής διάχυσης είναι:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (\Pi 1)$$

Η παράγωγος της αναλυτικής λύσης (3.132) ως προς το χρόνο είναι:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{3c}{2t} + \frac{r^2 c}{4\mathcal{D}_{AB,e} t^2} \quad (\Pi 2)$$

Η πρώτη παράγωγος της αναλυτικής λύσης (3.132) ως προς το r είναι:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{rc}{2\mathcal{D}_{AB,e} t} \quad (\Pi 3)$$

και η δεύτερη παράγωγος της αναλυτικής λύσης (3.132) ως προς το r είναι:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left[-\frac{rc}{2\mathcal{D}_{AB,e} t} \right] = -\frac{c}{2\mathcal{D}_{AB,e} t} + \frac{r^2 c}{4\mathcal{D}_{AB,e}^2 t^2} \quad (\Pi 4)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (Π2)-(Π4) στην (Π1) προκύπτει:

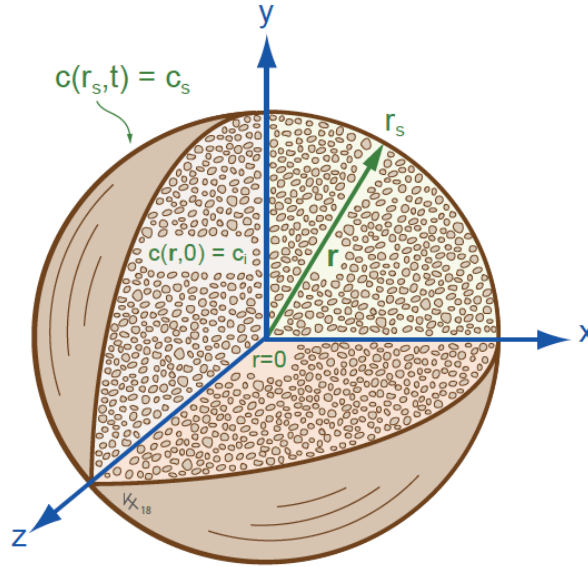
$$\begin{aligned} -\frac{3c}{2t} + \frac{r^2 c}{4\mathcal{D}_{AB,e} t^2} &= \mathcal{D}_{AB,e} \left[\left(-\frac{c}{2\mathcal{D}_{AB,e} t} + \frac{r^2 c}{4\mathcal{D}_{AB,e}^2 t^2} \right) + \frac{2}{r} \left(-\frac{rc}{2\mathcal{D}_{AB,e} t} \right) \right] \\ \Rightarrow -\frac{3}{2t} + \frac{r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e} t^2} &= \mathcal{D}_{AB,e} \left[\left(-\frac{1}{2\mathcal{D}_{AB,e} t} + \frac{r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e}^2 t^2} \right) - \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{AB,e} t} \right) \right] \\ \Rightarrow -\frac{3}{2t} + \frac{r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e} t^2} &= -\frac{1}{2t} + \frac{r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e} t^2} - \frac{1}{t} \\ \Rightarrow -\frac{3}{2t} + \frac{r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e} t^2} &= -\frac{3}{2t} + \frac{r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e} t^2} \end{aligned}$$

Επομένως η αναλυτική λύση (3.132) ικανοποιεί το δεύτερο νόμο του Fick.

3.2.6 Διάχυση σε ομοιογενή σφαίρα

Το πρόβλημα διάχυσης υγρού ρύπου (ουσίας) σε ομοιογενή σφαιρικά σωματίδια υπό μεταβατικές συνθήκες (μη-μόνιμη διάχυση) έχει πολλαπλές περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως διάχυση, μεταφορά και κατανομή ρύπων σε αιωρούμενα σωματίδια, σταγόνες βροχής, κόκκους ενεργού άνθρακα, συσσωματώματα κολλοειδών ή νανοσωματιδίων. Για την περίπτωση σφαιρικού συσσωματώματος κολλοειδών σωματιδίων, με μάζα M_p [M] και ακτίνα r_s [L] (βλέπε Σχήμα 3.21), το οποίο αιωρείται σε υγρό διάλυμα που περιέχει κάποιο ρύπο, θεωρώντας ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι σταθερός, δεν υπάρχουν χημικές αντιδράσεις και η ολική συγκέντρωση του ρύπου δεν μεταβάλλεται χρησιμοποιούμε το δεύτερο νόμο του Fick (3.6) σε σφαιρικές συντεταγμένες:

$$\frac{\partial c(t,r)}{\partial t} = \mathcal{D}_{AB,e} \left[\frac{\partial^2 c(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(t,r)}{\partial r} \right]$$



Σχήμα 3.21: Σφαιρικό συσσωμάτωμα κολλοειδών σωματιδίων ακτίνας r_s , σε υγρό διάλυμα το οποίο περιέχει ρύπο σε συγκέντρωση c_s . Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο εσωτερικό του σφαιρικού συσσωματώματος είναι ομοιόμορφη και ίση με c_i .

Αν η αρχική συγκέντρωση ενός υγρού ρύπου στο εσωτερικό σφαιρικού συσσωματώματος κολλοειδών σωματιδίων, με ακτίνα r_s [L] και μάζα M_p [M], είναι σταθερή, c_i [M/L³], και η συγκέντρωση του ρύπου στην επιφάνεια του σφαιρικού συσσωματώματος είναι επίσης σταθερή, c_s [M/L³], η μεταβαλλόμενη συγκέντρωση του ρύπου στο εσωτερικό του σφαιρικού συσσωματώματος κολλοειδών σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου και της ακτινικής θέσης ($0 < r < r_s$) βρίσκεται λύνοντας την εξίσωση (3.6) βάσει των παρακάτω συνθηκών:

$$c(t=0, r < r_s) = c_i \quad (3.133)$$

$$c(t > 0, r = r_s) = c_s \quad (3.134)$$

$$\frac{dc(t > 0, r=0)}{dr} = 0 \quad (3.135)$$

Η αρχική συνθήκη (3.133) υποδηλώνει ότι αρχικά η συγκέντρωση του ρύπου στο εσωτερικό του σφαιρικού συσσωματώματος είναι ομοιόμορφη και σταθερή και θα μπορούσε να είναι και μηδενική ($c_i=0$). Η οριακή συνθήκη (3.134) υποδηλώνει ότι η συγκέντρωση του ρύπου στην επιφάνεια του σφαιρικού συσσωματώματος παραμένει αμετάβλητη. Η οριακή συνθήκη (3.135) περιγράφει ότι λόγω της συμμετρίας του σφαιρικού συσσωματώματος, δεν υπάρχει ροή του ρύπου στο κέντρο του σφαιρικού συσσωματώματος (μηδενική κλίση της συγκέντρωσης).

Η λύση αυτού του προβλήματος που περιγράφεται από τη μερική διαφορική εξίσωση (3.6) και συνθήκες (3.133)-(3.135) είναι (Crank, 1975, p.91):

$$\frac{c - c_i}{c_s - c_i} = 1 + \frac{2r_s}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{r_s} \exp \left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{r_s^2} \right] \quad (3.136)$$

όπου ο αδιάστατος όρος

$$\frac{\mathcal{D}_{AB,e} t}{r_s^2} = N_{Fo} \quad (3.137)$$

είναι ένας αδιάστατος χρόνος, ή ο *αδιάστατος αριθμός Fourier*. Η συγκέντρωση του ρύπου στο κέντρο του σφαιρικού σωματιδίου ($r=0$) βρίσκεται παίρνοντας το όριο $r \rightarrow 0$ της παραπάνω λύσης, ως εξής:

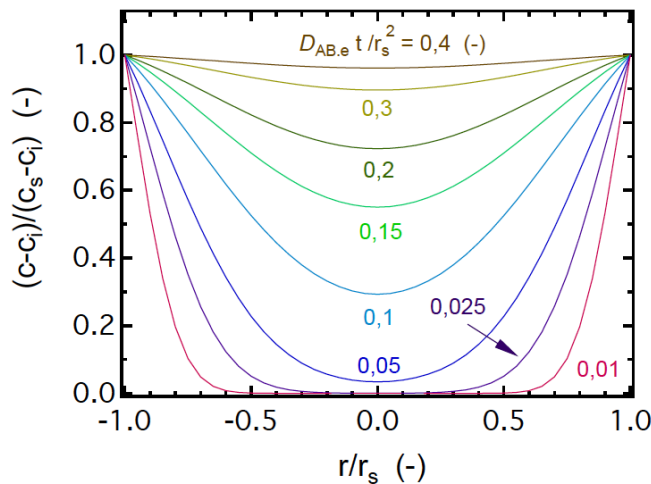
$$\frac{c - c_i}{c_s - c_i} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{r_s^2} \right] \quad (3.138)$$

Η συνολική μαζική συγκέντρωση του διαχεόμενου ρύπου που εισέρχεται ή εξέρχεται από το σφαιρικό συσσωμάτωμα κολλοειδών σωματιδίων (απορρόφηση ή εκρόφηση) μετά από χρονική περίοδο t , M_t [M/M_p], ως προς τη μαζική συγκέντρωση του ρύπου σε κατάσταση ισορροπίας, M_{eq} [M/M_p], δίνεται από την σχέση:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{\mathcal{D}_{AB,e} n^2 \pi^2 t}{r_s^2} \right] \quad (3.139)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μονάδες [M/M_p] αντιπροσωπεύουν συγκέντρωση σε μονάδες μάζας ρύπου (M) ως προς τη μάζα του σφαιρικού συσσωματώματος κολλοειδών σωματιδίων (M_p).

Οι παραπάνω αναλυτικές λύσεις ισχύουν όχι μόνο για την περίπτωση απορρόφησης ($c_s > c_i$, μεταφορά ρύπου από υδατικό διάλυμα μέσα στο εσωτερικό του σφαιρικού συσσωματώματος) αλλά και στην αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή την περίπτωση εκρόφησης ($c_i > c_s$, μεταφορά ρύπου από το εσωτερικό σφαιρικού συσσωματώματος κολλοειδών σωματιδίων στο υδατικό διάλυμα). Επίσης, για μεγάλους χρόνους ($N_{Fo} > 0,05$), ο πρώτος όρος της απειροσειράς σε κάθε μία από τις παραπάνω αναλυτικές λύσεις προσεγγίζει επαρκώς την ακριβή λύση (Grathwohl, 1998, p.46).



Σχήμα 3.22: Κατανομή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του διαχεόμενου υγρού ρύπου μέσα στο σφαιρικό πορώδες, βάσει της αναλυτικής λύσης (3.136), για διαφορετικές τιμές του γινομένου $\mathcal{D}_{AB,e} t / r_s^2$.

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (3.136) για διάφορες συνθήκες παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.22. Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του διαχεόμενου υγρού ρύπου είναι πάντα ίση με τη μονάδα στην επιφάνεια του σφαιρικού συσσωματώματος κολλοειδών σωματιδίων και ελαττώνεται ακτινικά στο εσωτερικό του σφαιρικού χώρου. Η συγκέντρωση στο κέντρο του σφαιρικού χώρου αυξάνει με την πάροδο του χρόνου.

3.3 Ισοζύγια μάζας

Η αρχή διατήρησης της μάζας δηλώνει ότι κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας η μάζα ούτε δημιουργείται αλλά ούτε καταστρέφεται. Σε μόνιμες συνθήκες η ποσότητα μάζας που παραμένει σε ένα όγκο ελέγχου (Control Volume, CV) διατηρείται σταθερή και η αρχή διατήρησης της μάζας περιγράφεται με λέξεις ως εξής:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Παροχή μάζας μέσα} \\ \text{στον όγκο ελέγχου} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Παροχή μάζας έξω από} \\ \text{τον όγκο ελέγχου} \end{array} \right] \quad (3.140)$$

Στην αρχή διατήρησης μάζας στηρίζονται τα ισοζύγια μάζας τα οποία είναι απαραίτητα για κάθε διεργασία μεταφοράς μάζας.

Τα ισοζύγια μάζας έχουν διάφορες μορφές. Σε ορισμένα συστήματα, κανένα υλικό (μάζα) δεν εισέρχεται στον ή εξέρχεται από τον όγκο ελέγχου, και η αρχή διατήρησης μάζας δηλώνει απλά ότι η μάζα η οποία ήταν παρούσα αρχικά στο σύστημα πρέπει να είναι εκεί και αργότερα, ίσως σε διαφορετικές μορφές. Στα συστήματα αυτά και ο ρυθμός ροής μάζας δεν θεωρείται σημαντικός. Σε άλλα συστήματα όπου υπάρχει μεταφορά μάζας πέρα από τα όρια του όγκου ελέγχου και ο ρυθμός ροής μάζας είναι σημαντικός, τα ισοζύγια μάζας γράφονται με βάση το ρυθμό ροής παρά την απόλυτη τιμή μάζας. Άρα το ισοζύγιο μάζας μπορεί να εκφραστεί με λέξεις ως εξής:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισορής} \\ \text{μάζας στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{μάζας από τον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{μάζας στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{μάζας στον} \\ \text{όγκο ελέγχου} \end{array} \right] \quad (3.141)$$

Επειδή θα ασχοληθούμε κυρίως με ουσίες διαλυμένες ή αιωρούμενες σε ρευστά, είναι βολικό να εκφράσουμε τους όρους μεταφοράς, παραγωγής και συσσώρευσης στην παραπάνω εξίσωση με βάση τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Κάνοντας αυτό, και μεταφράζοντας την εξίσωση λέξεων σε μαθηματική εξίσωση προκύπτει:

$$\sum_{\text{Εισροές}} Q_i c_i - \sum_{\text{Εκροές}} Q_i c_i + \int_{CV} r dV = \frac{d}{dt} \left[\int_{CV} c dV \right] \quad (3.142)$$

όπου r [M/L^3t] είναι ο ρυθμός αντίδρασης (ή ρυθμός παραγωγής) της ουσίας i στον όγκο ελέγχου (CV), V [L^3] ο όγκος ελέγχου. Όταν οι ουσίες καταστρέφονται από αντιδράσεις (κατανάλωση αντιδρώντων), ο ρυθμός r είναι αρνητικός. Στην παραπάνω εξίσωση, το c στον όρο συσσώρευσης είναι η συγκέντρωση μέσα στο CV και, γενικά, είναι διαφορετική από τις συγκεντρώσεις στις διάφορες ροές εισροής και εκροής. Οι διαστάσεις κάθε όρου στο παραπάνω ισοζύγιο μάζας είναι [M/t]. Για συστήματα όπου υπάρχει συνεχής τροφοδότηση και πλήρης ανάμιξη των ρευστών στο CV, η συγκέντρωση c και κατ' επέκταση ο ρυθμός αντίδρασης r δεν εξαρτώνται από τη

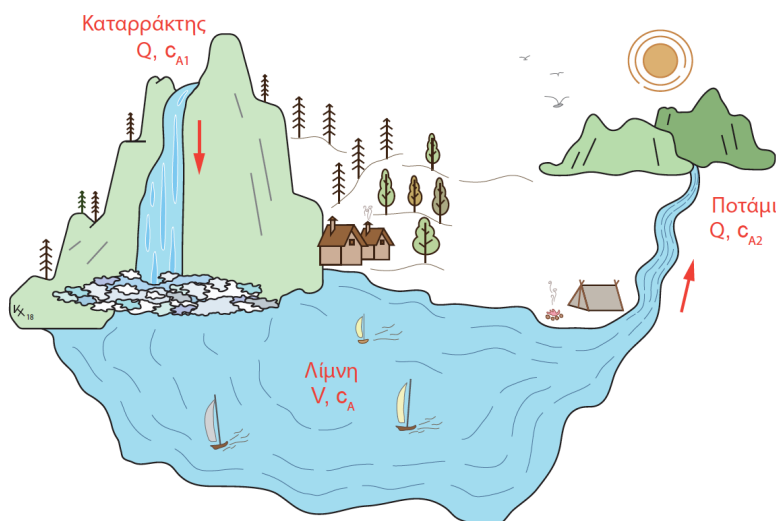
θέση στο CV. Επομένως, τα δύο ολοκληρώματα στο παραπάνω γενικευμένο ισοζύγιο μάζας μπορούν να εξαλειφθούν και η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας απλουστεύεται ως εξής:

$$\sum_{\text{Εισροές}} Q_i c_i - \sum_{\text{Εκροές}} Q_i c_i + rV = \frac{d(cV)}{dt} \quad (3.143)$$

Υπάρχουν μακροσκοπικά, μικροσκοπικά και μοριακά ισοζύγια μάζας, τα οποία προσδιορίζονται ανάλογα με την κλίμακα της διεργασίας. Μακροσκοπικά ισοζύγια διαμορφώνονται σε ένα όγκο ελέγχου μεγάλης κλίμακας όταν δεν δίνεται έμφαση στις χωρικές μεταβολές των παραμέτρων που διέπουν τη φυσικοχημική διεργασία, αλλά στις χρονικές διακυμάνσεις, ή στην μεταφορά μάζας μεταξύ γειτονικών συστημάτων. Τα μικροσκοπικά ισοζύγια περιορίζονται σε ένα στοιχειώδη ή διαφορικό όγκο ελέγχου και επιλέγονται όταν οι χωρικές μεταβολές είναι ουσιαστικές. Τα μοριακά ισοζύγια μάζας επιλέγονται όταν το ενδιαφέρον μας περιορίζεται σε χωρικές μεταβολές μοριακής κλίμακας.

3.3.1 Μακροσκοπικά ισοζύγια μάζας

Εξετάζουμε την περίπτωση μιας λίμνης με όγκο V στην οποία εισρέουν τα νερά ενός μικρού καταρράκτη με σταθερή ογκομετρική παροχή Q , ενώ ένα ποτάμι τροφοδοτείται από τη λίμνη με σταθερή ογκομετρική παροχή Q (βλέπε Σχήμα 3.23). Το νερό της λίμνης αναμιγνύεται αρκετά καλά εξαιτίας σταθερών τοπικών ανέμων και αθλητικών δραστηριοτήτων (κολύμπι, κωπηλασία, ιστιοπλοΐα) που λαμβάνουν χώρα στη λίμνη. Το νερό του καταρράκτη περιέχει μια διαλυμένη ουσία A σε συγκέντρωση C_{A1} . Η μαθηματική έκφραση που περιγράφει τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας A στο ποτάμι σε μόνιμη κατάσταση μπορεί να βρεθεί με τη βοήθεια ενός μακροσκοπικού ισοζυγίου μάζας. Για το ισοζύγιο μάζας θεωρούμε τη λίμνη ως έναν αντιδραστήρα συνεχούς τροφοδότησης και πλήρους ανάμιξης (Completely Mixed Flow Reactor, CMFR). Επίσης εξετάζουμε δύο πιθανές περιπτώσεις όπου η χημική ουσία A αντιδρά με συστατικά της λίμνης βάσει μιας μονόδρομης αντίδρασης είτε πρώτης τάξης ($A \rightarrow B$) είτε δεύτερης τάξης ($2A \rightarrow B$).



Σχήμα 3.23: Σχηματική απεικόνιση λίμνης στην οποία εισρέει καταρράκτης ογκομετρικής παροχής Q . Ο καταρράκτης περιέχει μία ουσία A σε συγκέντρωση C_{A1} .

Η λίμνη τροφοδοτεί ένα ποτάμι με ογκομετρική παροχή Q όπου η συγκέντρωση της ουσίας A είναι C_{A_2} .

Για ένα όγκο ελέγχου που περιέχει όλη τη λίμνη, βάσει των εξισώσεων (3.141) και (3.143), το μακροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία A με συγκέντρωση c_A και ρυθμό αντίδρασης $r(c_A)$, είναι:

$$Qc_{A_1} - Qc_{A_2} + Vr(c_A) = V \frac{dc_A}{dt}$$

$$\Rightarrow Q(c_{A_1} - c_{A_2}) + Vr(c_A) = V \frac{dc_A}{dt}$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και με την παραδοχή ότι η λίμνη συμπεριφέρεται ως ένας αντιδραστήρας CMFR (αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης ασυνεχούς τροφοδότησης) ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$c_A = c_{A_2}$$

και το ισοζύγιο μάζας για την ουσία A μπορεί να μετατραπεί ως εξής:

$$Q(c_{A_1} - c_{A_2}) + Vr(c_{A_2}) = 0$$

Διαιρώντας με $C_{A_2} Q$ προκύπτει:

$$\frac{c_{A_1}}{c_{A_2}} - 1 + \frac{V}{Q} \frac{r(c_{A_2})}{c_{A_2}} = 0 \quad (3.144)$$

Για μια μονόδρομη αντίδραση πρώτης τάξης τύπου $A \rightarrow B$ με ρυθμό αντίδρασης

$$-r(c_{A_2}) = \lambda_1 c_{A_2}$$

η παραπάνω εξίσωση τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{c_{A_1}}{c_{A_2}} = 1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \quad (3.145)$$

Αναδιάταξη της παραπάνω εξίσωσης δίνει τη σχέση για τη συγκέντρωση της ουσίας A στο ποτάμι όταν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης:

$$c_{A_2} = \frac{c_{A_1}}{1 + \lambda_1 V / Q} \quad (3.146)$$

Παρομοίως, για μια μονόδρομη αντίδραση δεύτερης τάξης, τύπου $2A \rightarrow B$, με ρυθμό αντίδρασης:

$$-r(c_A) = \lambda_2 c_A^2 = \lambda_2 c_{A_2}^2$$

η εξίσωση (3.143) τροποποιείται ως εξής:

$$\lambda_2 \frac{V}{Q} = \frac{c_{A_1}}{c_{A_2}^2} - \frac{1}{c_{A_2}}$$

$$\Rightarrow \lambda_2 \frac{V}{Q} = \frac{c_{A_1} - c_{A_2}}{c_{A_2}^2} \quad (3.147)$$

Αναδιάταξη της παραπάνω εξίσωσης δίνει:

$$c_{A_2}^2 \lambda_2 \frac{V}{Q} + c_{A_2} - c_{A_1} = 0$$

$$\Rightarrow c_{A_2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4c_{A_1} \lambda_2 V/Q}}{2\lambda_2 V/Q}$$

Κρατώντας μόνο τη θετική λύση, η επιθυμητή σχέση για τη συγκέντρωση της ουσίας Α στο ποτάμι όταν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης είναι:

$$c_{A_2} = \frac{Q}{2\lambda_2 V} \left[-1 + \left(1 + \frac{4c_{A_1} \lambda_2 V}{Q} \right)^{1/2} \right] \quad (3.148)$$

Ο λόγος V/Q [t] αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής (αντίδρασης) της ουσίας Α.

Παράδειγμα 3.17

Για τη λίμνη του Σχήματος 3.23 η αρχική συγκέντρωση της ουσίας Α στη λίμνη είναι $c_{A_0}^*$. Με τη βοήθεια ενός μακροσκοπικού ισοζυγίου μάζας για την ουσία Α σε μη-μόνιμη κατάσταση, να βρεθεί η μαθηματική έκφραση που περιγράφει συναρτήσει του χρόνου τη συγκέντρωση της ουσίας Α στο ποτάμι, c_{A_2} . Θεωρείστε ότι η συγκέντρωση της ουσίας Α στον καταρράκτη, c_{A_1} , παραμένει αμετάβλητη στο χρόνο ($c_{A_1} \neq f(t)$), υπάρχει πλήρης ανάμιξη του νερού στη λίμνη και ότι η ουσία Α αντιδρά στη λίμνη με μια μονόδρομη αντίδραση πρώτης τάξης, τύπου $A \rightarrow B$, με ρυθμό αντίδρασης $-r(c_A) = \lambda_1 c_A$.

Λύση:

Βάσει της εξίσωσης (3.141), το μακροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία Α είναι:

$$Qc_{A_1} - Qc_{A_2} + Vr(c_A) = V \frac{dc_A}{dt} \quad (\Pi 1)$$

Βάσει της παραδοχής ότι το νερό της λίμνης αναμιγνύεται πλήρως, δηλαδή η λίμνη συμπεριφέρεται σαν ένας αντιδραστήρας CMFR, ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$c_A = c_{A_2} \quad (\Pi 2)$$

και ο ρυθμός αντίδρασης είναι:

$$-r(c_A) = \lambda_1 c_A = \lambda_1 c_{A_2} \quad (\Pi 3)$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων (Π2) και (Π3) στην (Π1) δίνει:

$$\Rightarrow c_{A_1} - c_{A_2} \left(1 + \lambda_1 \frac{V}{Q} \right) = \frac{V}{Q} \frac{dc_{A_2}}{dt}$$

$$\Rightarrow \int_{c_{A_0}^*}^{c_{A_1}} \frac{dc_{A_2}}{c_{A_1} - c_{A_2} (1 + \lambda_1 V/Q)} = \frac{Q}{V} \int_0^t dt$$

Η παραπάνω εξίσωση ολοκληρώνεται και δίνει:

$$\Rightarrow \frac{-1}{(1 + \lambda_1 V/Q)} \ln \left[c_{A_1} - c_{A_2} \left(1 + \lambda_1 \frac{V}{Q} \right) \right]_{c_{A_0}^*}^{c_{A_2}} = \frac{Qt}{V}$$

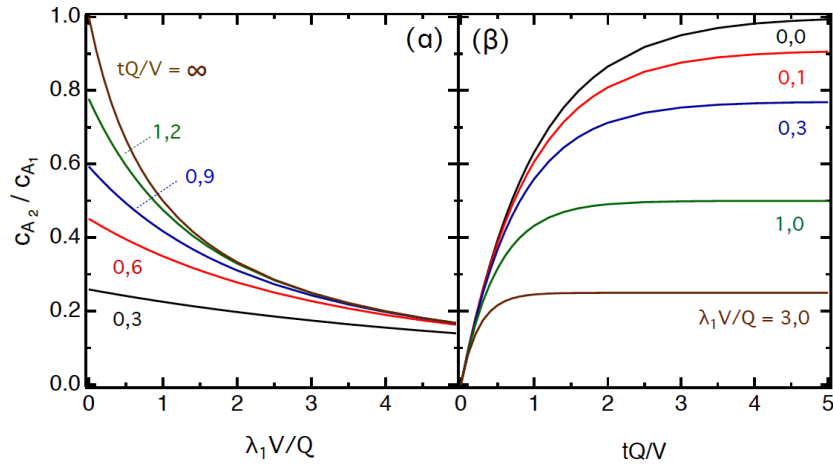
$$\Rightarrow \frac{-1}{(1 + \lambda_1 V/Q)} \ln \left[\frac{c_{A_1} - c_{A_2} (1 + \lambda_1 V/Q)}{c_{A_1} - c_{A_0}^* (1 + \lambda_1 V/Q)} \right] = \frac{Qt}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{c_{A_1} - c_{A_2} (1 + \lambda_1 V/Q)}{c_{A_1} - c_{A_0}^* (1 + \lambda_1 V/Q)} = \exp \left[- \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \frac{Qt}{V} \right]$$

$$\Rightarrow c_{A_2} \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) = c_{A_1} - \left\{ c_{A_1} - c_{A_0}^* \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \right\} \exp \left[- \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \frac{Qt}{V} \right]$$

$$\Rightarrow c_{A_2} = \frac{c_{A_1}}{1 + \lambda_1 V/Q} - \left\{ \frac{c_{A_1}}{1 + \lambda_1 V/Q} - c_{A_0}^* \right\} \exp \left[- \left(1 + \frac{\lambda_1 V}{Q} \right) \frac{Qt}{V} \right] \quad (\Pi 4)$$

Για μεγάλους χρόνους ($t \rightarrow \infty$), ο δεύτερος όρος στο δεξί σκέλος της εξίσωσης (Π4) τείνει στο μηδέν κι εξαφανίζεται, γιατί το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση.



Σχήμα Π3.17: Συμπεριφορά της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης c_{A_2}/c_{A_1} σε μη-μόνιμη κατάσταση, συναρτήσει του: (α) $\lambda_1 V/Q$ για διάφορες τιμές του όρου tQ/V και (β) tQ/V για διάφορες τιμές του όρου $\lambda_1 V/Q$. Εδώ $c_{A_0}^* = 0$.

Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση c_{A_2}/c_{A_1} σε μη-μόνιμη κατάσταση όπως προβλέπεται από την εξίσωση (Π4) απεικονίζεται στο Σχήμα Π3.17 για την περίπτωση όπου $c_{A_0}^* = 0$. Στο Σχήμα Π3.17α η καμπύλη για $tQ/V = \infty$ αντιστοιχεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Στο Σχήμα Π3.17β η καμπύλη για $\lambda_1 V/Q = 0$ περιγράφει την κανονικοποιημένη συγκέντρωση ενός ιχνηθέτη (μη-αντιδρούσα ουσία).

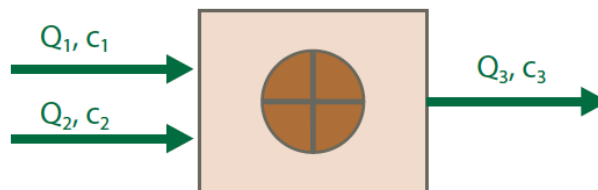
Παράδειγμα 3.18

Δύο ρεύματα νερού με διαφορετική σκληρότητα, η οποία εκφράζεται σε mg/L ισοδύναμου CaCO_3 (Χρυσικόπουλος, 2018), αναμιγνύονται όπως φαίνεται στο Σχήμα Π3.17. Το πρώτο ρεύμα νερού έχει ογκομετρική παροχή $Q_1 = 10 \text{ L/s}$ με ολική σκληρότητα $c_1 = 340 \text{ mg/L CaCO}_3$ και το δεύτερο ρεύμα νερού έχει $Q_2 = 20 \text{ L/s}$ με $c_2 = 150 \text{ mg/L CaCO}_3$. Μπορεί το νερό που θα προκύψει να χαρακτηριστεί ως μέτριο σε σχέση με τη σκληρότητά του; Χρησιμοποιείστε τα δεδομένα του Πίνακα Π3.17 που παρουσιάζει τις διαβαθμίσεις της σκληρότητας των νερών.

Πίνακας Π3.18: Κατηγορίες νερών λόγω σκληρότητας*

Κατηγορία	Ολική σκληρότητα (mg/L CaCO_3)
Μαλακά	0-75
Μέτρια	75-150
Σκληρά	150-300
Πολύ σκληρά	> 300

*Πηγή: Sawyer et al. (2003, p.564)



Σχήμα Π3.18: Ανάμιξη δύο ρευμάτων νερού με διαφορετική παροχή και σκληρότητα.

Λύση:

Βάσει της εξίσωσης (3.141), το μακροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για τη σκληρότητα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης είναι:

$$(Q_1 c_1 + Q_2 c_2) - Q_3 c_3 + 0 = 0 \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} Q_1 c_1 + Q_2 c_2 &= Q_3 c_3 \\ Q_3 &= Q_1 + Q_2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow Q_1 c_1 + Q_2 c_2 = (Q_1 + Q_2) c_3$$

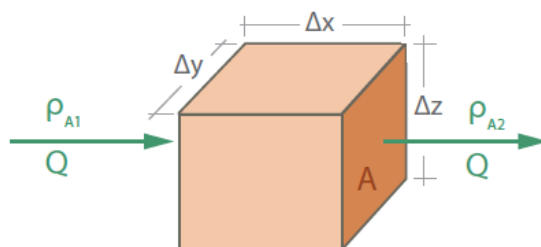
$$\Rightarrow c_3 = \frac{Q_1 c_1 + Q_2 c_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{(10 \text{ L/s})(340 \text{ mg/L}) + (20 \text{ L/s})(150 \text{ mg/L})}{10 \text{ L/s} + 20 \text{ L/s}}$$

$$\Rightarrow c_3 = 213,3 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} \quad \bullet$$

Το νερό εξακολουθεί να παραμένει σκληρό (σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα Π3.18) ενώ για να παραχθεί νερό με μέτρια σκληρότητα απαιτείται μεγαλύτερη αραίωση (ή ανάμιξη με μαλακότερο νερό).

3.3.2 Μικροσκοπικά ισοζύγια μάζας

Μικροσκοπικά ισοζύγια βασισμένα σε ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου χρησιμοποιούνται για να βρεθούν εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταφορά μάζας σε συστήματα ρευστών. Εξετάζουμε την περίπτωση μεταφοράς μιας ουσίας A διαλυμένης σε νερό. Χρησιμοποιούμε ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου V [L³] με διαστάσεις Δx [L], Δy [L] και Δz [L] στις καρτεσιανές κατευθύνσεις x, y και z, αντίστοιχα και επιφάνεια A=ΔyΔz [L²] κάθετη στην κατεύθυνση x (βλέπε Σχήμα 3.24).



Σχήμα 3.24: Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για μικροσκοπικό ισοζύγιο μαζικής συγκέντρωσης.

(i) *Μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας με μαζική συγκέντρωση:* Για τον όγκο ελέγχου V=ΔxΔyΔz [L³] του Σχήματος 3.24 και βάσει των εξισώσεων (3.141) και (3.143), το μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία A με μαζική συγκέντρωση ρ_A [M/L³], ογκομετρική παροχή Q [L³/t] και ρυθμό παραγωγής ή αντίδρασης r(ρ_A) [M/L³t], είναι:

$$\begin{aligned} Q\rho_{A_1} - Q\rho_{A_2} + Vr(\rho_A) &= V\frac{\partial\rho_A}{\partial t} \\ \Rightarrow \frac{Q}{V}(\rho_{A_1} - \rho_{A_2}) + r(\rho_A) &= \frac{\partial\rho_A}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.149)$$

Δεδομένου ότι

$$\left. \begin{aligned} V &= \Delta x \times \Delta y \times \Delta z \\ A &= \Delta y \times \Delta z \end{aligned} \right\} \Rightarrow V = A \times \Delta x \quad (3.150)$$

$$Q = \frac{\Delta x \times \Delta y \times \Delta z}{t} \quad (3.151)$$

και ορίζοντας την ταχύτητα του νερού στην κατεύθυνση x, U_x [L/t], με την παρακάτω σχέση:

$$U_x = \frac{\Delta x}{t} \quad (3.152)$$

ο πρώτος όρος στην εξίσωση (3.149) μετατρέπεται ως εξής:

$$\frac{Q}{A \times \Delta x} (\rho_{A_1} - \rho_{A_2}) = \frac{\Delta x}{t} \frac{(\rho_{A_1} - \rho_{A_2})}{\Delta x} = U_x \frac{(\rho_{A_1} - \rho_{A_2})}{\Delta x} \bigg|_{\lim_{\Delta x \rightarrow 0}} = -U_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \quad (3.153)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.149) και (3.153) προκύπτει:

$$-U_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

Θεωρώντας ότι η ταχύτητα του συστατικού A, u_A [L/t], ισούται με την ταχύτητα του νερού:

$$U_x = u_A \quad (3.154)$$

το παραπάνω μικροσκοπικό ισοζύγιο παίρνει τη μορφή:

$$-\frac{\partial (\rho_A u_A)}{\partial x} + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (3.155)$$

Ο μαζικός ρυθμός μεταφοράς (ή ροής) του συστατικού A, $\dot{m}_A^n$ [M/L²·t], έχει οριστεί στο Κεφάλαιο 1 ως εξής:

$$\dot{m}_A^n = \rho_A u_A \quad (3.156)$$

$$\dot{m}_A^n = j_A^m + \rho_A u^m \quad (3.157)$$

όπου j_A^m [M/L²·t] είναι ο μαζικός ρυθμός διάχυσης του συστατικού A και u^m [L/t] η μέση μαζική ταχύτητα. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.155) και (3.156) προκύπτει το μονοδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο μαζικής συγκέντρωσης:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \dot{m}_A^n + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (3.158)$$

Το τρισδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο μαζικής συγκέντρωσης είναι:

$$-\nabla \cdot \dot{m}_A^n + r(\rho_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (3.159)$$

όπου το ∇ είναι το συμβολικό διάνυσμα ή διανυσματικός τελεστής ανάδελτα (del operator) που ορίζεται ως ακολούθως:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)^T = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.160)$$

όπου ο εκθέτης ^T υποδηλώνει αναστροφή ή αντιμετάθεση και $\mathbf{i}=(1,0,0)^T$, $\mathbf{j}=(0,1,0)^T$ και $\mathbf{k}=(0,0,1)^T$ είναι τα βασικά διανύσματα. Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.157) στην (3.159) προκύπτει το γενικευμένο ισοζύγιο μαζικής συγκέντρωσης με 4 ξεκάθαρους όρους:

$$\begin{aligned}
 -\nabla \cdot (j_A^m + \rho_A u^m) + r(\rho_A) &= \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \\
 \Rightarrow \underbrace{-\nabla \cdot j_A^m}_{\text{Διάχυση}} - \underbrace{\nabla \cdot \rho_A u^m}_{\text{Συναγωγή}} + \underbrace{r(\rho_A)}_{\text{Παραγωγή}} &= \underbrace{\frac{\partial \rho_A}{\partial t}}_{\text{Συσσώρευση}}
 \end{aligned} \quad (3.161)$$

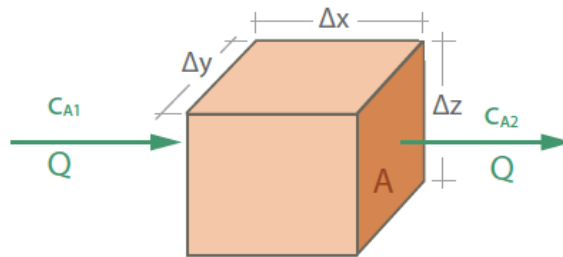
Για το μαζικό ρυθμό διάχυσης του συστατικού A μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πρώτος νόμος του Fick συναρτήσει του κλάσματος μάζας (3.3):

$$j_A^m = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \quad (3.162)$$

όπου $\omega_A = \rho_A / \rho$ [-] είναι το κλάσμα μάζας του συστατικού A.

(ii) *Μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας με γραμμομοριακή συγκέντρωση:* Για τον όγκο ελέγχου $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ [L^3] του σχήματος 3.25 και βάσει των εξισώσεων (3.141) και (3.143), το μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας για την ουσία A με γραμμομοριακή συγκέντρωση c_A [M/L^3], ογκομετρική παροχή Q [L^3/t] και ρυθμό παραγωγής ή αντίδρασης $r(c_A)$ [M/L^3t], είναι:

$$\begin{aligned}
 Qc_{A_1} - Qc_{A_2} + Vr(c_A) &= V \frac{dc_A}{dt} \\
 \Rightarrow \frac{Q}{V} (c_{A_1} - c_{A_2}) + r(c_A) &= \frac{dc_A}{dt}
 \end{aligned} \quad (5.163)$$



Σχήμα 3.25: Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης.

Βάσει των εξισώσεων (3.150)-(3.152), ο πρώτος όρος της εξίσωσης (3.163) μετατρέπεται ως εξής:

$$\frac{Q}{A \cdot \Delta x} (c_{A_1} - c_{A_2}) = \frac{\Delta x}{t} \frac{(c_{A_1} - c_{A_2})}{\Delta x} = U_x \frac{(c_{A_1} - c_{A_2})}{\Delta x} \bigg|_{\lim_{\Delta x \rightarrow 0}} = -U_x \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (3.164)$$

Αντικατάσταση της εξίσωσης (3.164) στην (3.163) και εφαρμογή της (3.154) δίνει:

$$-\frac{\partial (c_A u_A)}{\partial x} + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (3.165)$$

Ο γραμμομοριακός ρυθμός μεταφοράς (ή ροής) του συστατικού A, N_A [$M/L^2 \cdot t$], έχει οριστεί στο Κεφάλαιο 1 ως εξής:

$$N_A = c_A u_A \quad (3.166)$$

$$N_A = J_A^M + c_A u^M \quad (3.167)$$

όπου J_A^M [$M/L^2 \cdot t$] είναι ο γραμμομοριακός ρυθμός διάχυσης του συστατικού A και u^M [L/t] η μέση γραμμομοριακή ταχύτητα. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.165) και (3.166) προκύπτει το μονοδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης:

$$-\frac{\partial}{\partial x} N_A + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (3.168)$$

Επίσης το τρισδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης είναι:

$$-\nabla \cdot N_A + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (3.169)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.167) στην (3.169) προκύπτει το γενικευμένο ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης:

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot (J_A^M + c_A u^M) + r(c_A) &= \frac{\partial c_A}{\partial t} \\ \Rightarrow \underbrace{-\nabla \cdot J_A^M}_{\text{Διάχυση}} - \underbrace{\nabla \cdot c_A u^M}_{\text{Συναγωγή}} + \underbrace{r(c_A)}_{\text{Παραγωγή}} &= \underbrace{\frac{\partial c_A}{\partial t}}_{\text{Συσσώρευση}} \end{aligned} \quad (3.170)$$

Για το γραμμομοριακό ρυθμό διάχυσης του συστατικού A μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πρώτος νόμος του Fick συναρτήσει του κλάσματος μάζας (3.3):

$$J_A^M = -c \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial x} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (3.171)$$

όπου $x_A = c_A / c$ [-] είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A.

Παράδειγμα 3.19

Χρησιμοποιώντας ένα μονοδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο μάζας με γραμμομοριακή συγκέντρωση, να αναπτυχθεί η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει το δεύτερο νόμο του Fick (3.4). Θεωρήστε ότι η οποιαδήποτε μεταφορά μάζας οφείλεται κατ' εξοχή στη διάχυση του συστατικού A γιατί το ρευστό που περιέχει τη διαλυμένη ουσία A είναι ακίνητο και ότι η ουσία A είναι ένας συντηρητικός ιχνηθέτης (δεν αντιδρά και δεν παράγεται στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου).

Λύση:

Το μονοδιάστατο μικροσκοπικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης δίνεται από τη σχέση (3.168):

$$-\frac{\partial}{\partial x} N_A + r(c_A) = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (\text{Π1})$$

Επίσης βάσει της παραδοχής ότι η ουσία A δεν αντιδρά και δεν παράγεται, τότε ισχύει η σχέση:

$$r(c_A) = 0 \quad (\text{Π2})$$

Επειδή το ρευστό είναι στάσιμο, δεν υπάρχει μέση γραμμομοριακή ταχύτητα $u^M=0$, και η εξίσωση για το ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων απλουστεύει ως εξής:

$$N_A = J_A^M + c_A u^M = J_A^M \quad (\text{Π3})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π1)-(Π3) προκύπτει:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x} J_A^M + 0 &= \frac{\partial c_A}{\partial t} \\ \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} J_A^M \end{aligned} \quad (\text{Π4})$$

όπου για το γραμμομοριακό ρυθμό διάχυσης J_A^M του συστατικού A χρησιμοποιείται ο πρώτος νόμος του Fick (3.2):

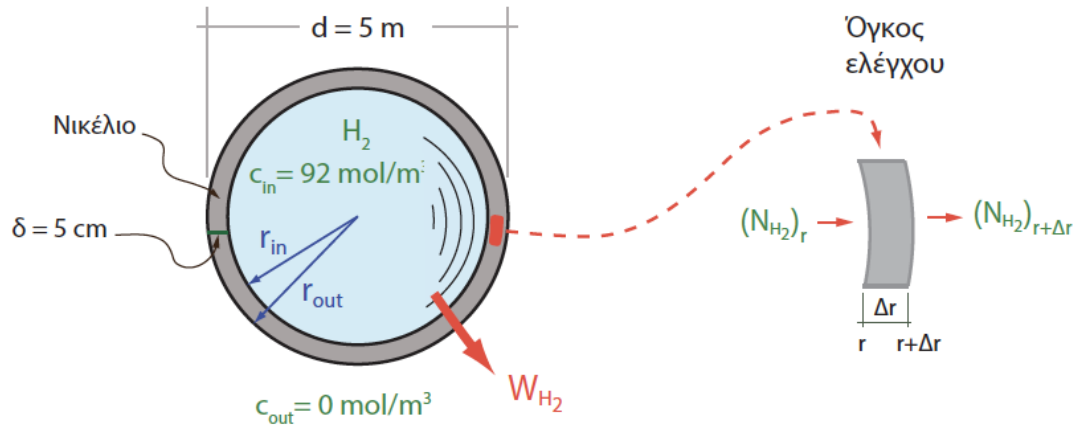
$$J_A^M = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (\text{Π5})$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (Π5) στην (Π4) και θεωρώντας ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης δεν εξαρτάται από την καρτεσιανή συντεταγμένη x, προκύπτει η εξίσωση η οποία είναι γνωστή ως ο δεύτερος νόμος του Fick:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \\ \Rightarrow \frac{\partial c_A}{\partial t} &= D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad . \end{aligned}$$

Παράδειγμα 3.20

Αέριο υδρογόνο (A) είναι αποθηκευμένο σε ένα σφαιρικό δοχείο υπό πίεση στους 438 K. Το δοχείο είναι κατασκευασμένο από νικέλιο (B) και έχει εξωτερική διάμετρο $d=5$ m και πάχος $\delta=5$ cm, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π3.20. Η γραμμομοριακή συγκέντρωση του υδρογόνου στο εσωτερικό του δοχείου είναι $c_{in}=92$ mol/m³ και στον εξωτερικό χώρο είναι αμελητέα $c_{out} \approx 0$ mol/m³. Να αναπτύξετε την εξίσωση που περιγράφει το συνολικό ρυθμό μεταφοράς υδρογόνου διαμέσου του σφαιρικού περιβλήματος ($W_A=N_A S$) συναρτήσει του συντελεστή διάχυσης. Επίσης να προσδιορίσετε την τιμή του W_A . Ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου στο νικέλιο στους 438 K είναι $D_{AB}=1,0 \times 10^{-12}$ m²/s. Θεωρείστε ότι δεν υπάρχει διάχυση μορίων νικελίου και ότι δεν υπάρχουν χημικές αντιδράσεις στο περίβλημα του νικελίου.



Σχήμα Π3.20: Διάχυση υδρογόνου διαμέσου περιβλήματος σφαιρικού δοχείου.

Λύση:

Αρχίζουμε με ένα μικροσκοπικό σφαιρικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης βάσει του Σχήματος Π3.20:

$$\left. \begin{aligned} (N_{H_2} S)_r - (N_{H_2} S)_{r+\Delta r} + 0 &= 0 \\ N_{H_2} = J_{H_2} = -D_{AB} \frac{dc_{H_2}}{dr} \\ S &= 4\pi r^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow - \left[D_{AB} \frac{dc_{H_2}}{dr} (4\pi r^2) \right]_r + \left[D_{AB} \frac{dc_{H_2}}{dr} (4\pi r^2) \right]_{r+\Delta r} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Delta r} \left[\left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right)_{r+\Delta r} - \left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right)_r \right] = 0 \Rightarrow \frac{\Delta}{\Delta r} \left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right) = 0$$

Παίρνοντας το όριο $\lim \Delta r \rightarrow 0$ προκύπτει η εξίσωση:

$$\Rightarrow \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} \right) = 0$$

Ολοκληρώνοντας σταδιακά δυο φορές δίνει:

$$\begin{aligned} r^2 \frac{dc_{H_2}}{dr} &= \Omega_1 \Rightarrow dc_{H_2} = \frac{\Omega_1}{r^2} dr \\ \Rightarrow c_{H_2} &= -\frac{\Omega_1}{r} + \Omega_2 \end{aligned} \quad (\Pi 1)$$

Οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 βρίσκονται με την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:

$$r=r_{in} : c_{H_2} = (c_{H_2})_{in} \quad (\Pi 2)$$

$$r=r_{\text{out}} : \quad c_{\text{H}_2} = (c_{\text{H}_2})_{\text{out}} \quad (\text{Π3})$$

Εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη (Π2) στην εξίσωση (Π1) προκύπτει:

$$(c_{\text{H}_2})_{\text{in}} = -\frac{\Omega_1}{r_{\text{in}}} + \Omega_2 \Rightarrow \Omega_2 = (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} + \frac{\Omega_1}{r_{\text{in}}} \quad (\text{Π4})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π1) και (Π4) και εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη (Π3) δίνει τη σταθερά Ω_1 :

$$\begin{aligned} (c_{\text{H}_2})_{\text{out}} &= -\frac{\Omega_1}{r_{\text{out}}} + (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} + \frac{\Omega_1}{r_{\text{out}}} \Rightarrow (c_{\text{H}_2})_{\text{out}} = (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} + \Omega_1 \frac{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}}{r_{\text{in}} r_{\text{out}}} \\ \Rightarrow \Omega_1 &= \frac{r_{\text{in}} r_{\text{out}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}} \left[(c_{\text{H}_2})_{\text{out}} - (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} \right] \end{aligned} \quad (\text{Π5})$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (Π5) στην (Π4) δίνει τη σταθερά Ω_2 :

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} + \frac{r_{\text{out}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}} \left[(c_{\text{H}_2})_{\text{out}} - (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} \right] \\ \Rightarrow \Omega_2 &= \frac{r_{\text{out}} (c_{\text{H}_2})_{\text{out}} - r_{\text{in}} (c_{\text{H}_2})_{\text{in}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}} \end{aligned} \quad (\text{Π6})$$

Αντικαθιστώντας τις σταθερές Ω_1 και Ω_2 στην εξίσωση (Π1) προκύπτει η εξίσωση που περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης του υδρογόνου στο περίβλημα του σφαιρικού δοχείου συναρτήσει της ακτίνας r :

$$c_{\text{H}_2} = -\frac{1}{r} \left(\frac{r_{\text{in}} r_{\text{out}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}} \right) \left[(c_{\text{H}_2})_{\text{out}} - (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} \right] + \frac{r_{\text{out}} (c_{\text{H}_2})_{\text{out}} - r_{\text{in}} (c_{\text{H}_2})_{\text{in}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}} \quad (\text{Π7})$$

Η παράγωγος της παραπάνω εξίσωσης ως προς το r είναι:

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dr} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{r_{\text{in}} r_{\text{out}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}} \right) \left[(c_{\text{H}_2})_{\text{out}} - (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} \right] \quad (\text{Π8})$$

Χρησιμοποιώντας την παράγωγο (Π8), ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς υδρογόνου διαμέσου του σφαιρικού περιβλήματος βρίσκεται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} W_{\text{H}_2} &= N_{\text{H}_2} S \\ N_{\text{H}_2} &= J_{\text{H}_2} = -\mathcal{D}_{\text{AB}} \frac{dc_{\text{H}_2}}{dr} \\ S &= 4\pi r^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_{\text{H}_2} = -\mathcal{D}_{\text{AB}} \frac{1}{r^2} \left(\frac{r_{\text{in}} r_{\text{out}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{in}}} \right) \left[(c_{\text{H}_2})_{\text{out}} - (c_{\text{H}_2})_{\text{in}} \right] (4\pi r^2)$$

$$\Rightarrow W_{H_2} = \frac{4\pi r_{in} r_{out} D_{AB}}{r_{out} - r_{in}} \left[(c_{H_2})_{in} - (c_{H_2})_{out} \right] \quad \bullet$$

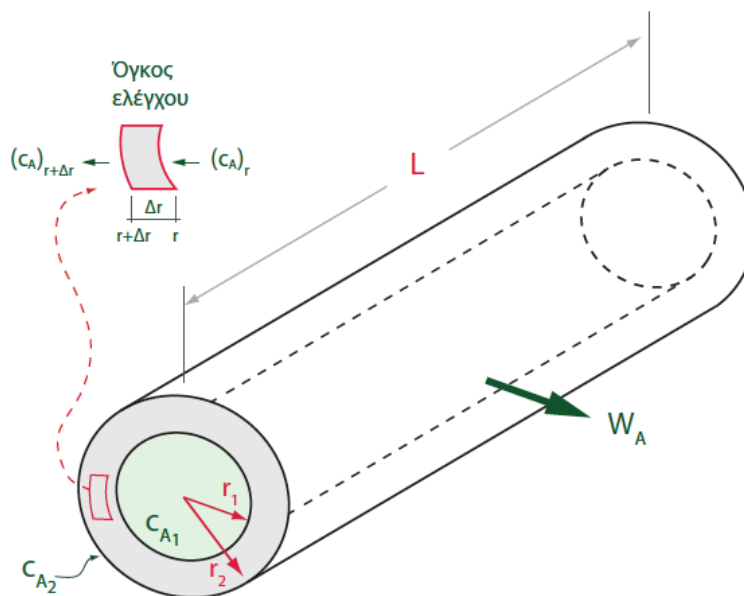
Επομένως η αριθμητική τιμή του συνολικού ρυθμού μεταφοράς προσδιορίζεται με αντικατάσταση των παραμέτρων στην παραπάνω εξίσωση:

$$W_{H_2} = \frac{4\pi(2,45\text{ m})(2,50\text{ m})}{(2,50 - 2,45)\text{ m}} \left(1 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) (92 - 0) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\Rightarrow W_{H_2} = 1,42 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 3.21

Ένα αέριο (A) μεταφέρεται υπογείως μέσα σε ένα κεραμικό κυλινδρικό αγωγό, μήκους L , με εσωτερική ακτίνα r_1 και εξωτερική ακτίνα r_2 (βλέπε Σχήμα Π3.21). Ο συντελεστής διάχυσης του A διαμέσου του αγωγού (B) είναι D_{AB} , η συγκέντρωση του αερίου A στο εσωτερικό του αγωγού είναι c_{A1} και στο εξωτερικό του αγωγού είναι c_{A2} . Να εξαχθεί η εξίσωση που περιγράφει το συνολικό ρυθμό μεταφοράς (διαρροής) W_A του αερίου από τον κεραμικό κυλινδρικό αγωγό.



Σχήμα Π3.21: Διαρροή αερίου από κεραμικό κυλινδρικό αγωγό.

Λύση:

Αρχίζουμε με ένα μικροσκοπικό κυλινδρικό ισοζύγιο γραμμομοριακής συγκέντρωσης βάσει του Σχήματος Π3.21:

$$\left. \begin{array}{l} (N_A S)_r - (N_A S)_{r+\Delta r} + 0 = 0 \\ N_A = J_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ S = 2\pi r L \end{array} \right\} \Rightarrow -\left[\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr}(2\pi r L)\right]_r + \left[\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr}(2\pi r L)\right]_{r+\Delta r} = 0$$

$$\frac{1}{\Delta r} \left[r \frac{dc_A}{dr} \Big|_{r+\Delta r} - r \frac{dc_A}{dr} \Big|_r \right] = 0 \Rightarrow \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{\Delta}{\Delta r} \left(r \frac{dc_A}{dr} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dr} \left(r \frac{dc_A}{dr} \right) = 0 \quad (\Pi 1)$$

Ολοκληρώνουμε την εξίσωση (Π1) σταδιακά δύο φορές:

$$r \frac{dc_A}{dr} = \Omega_1 \Rightarrow \frac{dc_A}{dr} = \frac{\Omega_1}{r} \Rightarrow dc_A = \Omega_1 \frac{dr}{r}$$

$$\Rightarrow c_A = \Omega_1 \ln(r) + \Omega_2 \quad (\Pi 2)$$

Οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 βρίσκονται με την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:

$$r=r_1 : \quad c_A = c_{A_1} \quad (\Pi 3)$$

$$r=r_2 : \quad c_A = c_{A_2} \quad (\Pi 4)$$

Εφαρμόζοντας τις οριακές συνθήκες (Π3) και (Π4) στην εξίσωση (Π2) προκύπτει:

$$c_{A_1} = \Omega_1 \ln(r_1) + \Omega_2 \Rightarrow \Omega_2 = c_{A_1} - \Omega_1 \ln(r_1) \quad (\Pi 5)$$

$$c_{A_2} = \Omega_1 \ln(r_2) + \Omega_2 \Rightarrow \Omega_1 = \frac{c_{A_2} - \Omega_2}{\ln(r_2)} \quad (\Pi 6)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π5) και (Π6) βρίσκεται η σταθερά Ω_2 :

$$\Omega_2 = c_{A_1} - \left[\frac{c_{A_2} - \Omega_2}{\ln(r_2)} \right] \ln(r_1) \Rightarrow \Omega_2 \left[1 - \frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right] = c_{A_1} - c_{A_2} \left[\frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right]$$

$$\Rightarrow \Omega_2 = \frac{c_{A_1} \ln(r_2)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)} - \frac{c_{A_2} \ln(r_2)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)} \left[\frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right] = \frac{c_{A_1} \ln(r_2)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)} - \frac{c_{A_2} \ln(r_1)}{\ln(r_2) - \ln(r_1)}$$

$$\Rightarrow \Omega_2 = \frac{c_{A_1} \ln(r_2) - c_{A_2} \ln(r_1)}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (\Pi 7)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (Π7) στην (Π6) βρίσκεται η σταθερά Ω_1 :

$$\begin{aligned}
\Omega_1 &= \frac{c_{A_2}}{\ln(r_2)} - \frac{c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} + \frac{c_{A_2}}{\ln(r_2/r_1)} \left[\frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2)} \right] = \frac{c_{A_2}}{\ln(r_2)} \left[1 + \frac{\ln(r_1)}{\ln(r_2/r_1)} \right] - \frac{c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \\
&\Rightarrow \Omega_1 = \frac{c_{A_2}}{\ln(r_2)} \left[\frac{\ln(r_2) - \ln(r_1) + \ln(r_1)}{\ln(r_2/r_1)} \right] - \frac{c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \\
&\Rightarrow \Omega_1 = \frac{c_{A_2} - c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \quad (\Pi 8)
\end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (Π7) και (Π8) στην (Π2) προκύπτει η εξίσωση για τη συγκέντρωση c_A :

$$\begin{aligned}
c_A &= \left[\frac{c_{A_2} - c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \right] \ln(r) + \frac{c_{A_1} \ln(r_2) - c_{A_2} \ln(r_1)}{\ln(r_2/r_1)} \\
&\Rightarrow c_A = \frac{c_{A_2} \ln(r/r_1) - c_{A_1} \ln(r/r_2)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (\Pi 9)
\end{aligned}$$

Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς (διαρροής) του αερίου από τον κεραμικό κυλινδρικό αγωγό δίνεται από τη σχέση:

$$\left. \begin{aligned} W_A &= N_A S \\ N_A &= J_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ S &= 2\pi r L \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_A = -2\pi r L \mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \quad (\Pi 10)$$

Επομένως απαιτείται η αναλυτική έκφραση για την παράγωγο της συγκέντρωσης c_A ως προς το r :

$$\begin{aligned}
\frac{dc_A}{dr} &= \frac{c_{A_2}}{\ln(r_2/r_1)} \frac{d}{dr} \ln\left(\frac{r}{r_1}\right) - \frac{c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \frac{d}{dr} \ln\left(\frac{r}{r_2}\right) \Rightarrow \frac{dc_A}{dr} = \frac{c_{A_2}}{\ln(r_2/r_1)} \left(\frac{r_1}{r}\right) \left(\frac{1}{r_1}\right) - \frac{c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \left(\frac{r_2}{r}\right) \left(\frac{1}{r_2}\right) \\
&\Rightarrow \frac{dc_A}{dr} = \left(\frac{1}{r}\right) \frac{c_{A_2} - c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \quad (\Pi 11)
\end{aligned}$$

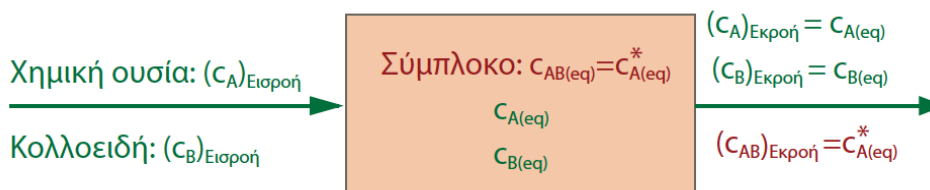
Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π10) και (Π11) βρίσκεται η εξίσωση για το W_A :

$$\begin{aligned}
W_A &= -2\pi r L \mathcal{D}_{AB} \left(\frac{1}{r}\right) \frac{c_{A_2} - c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \\
&\Rightarrow W_A = -2\pi L \mathcal{D}_{AB} \frac{c_{A_2} - c_{A_1}}{\ln(r_2/r_1)} \bullet
\end{aligned}$$

3.3.3 Μοριακά ισοζύγια μάζας

Μοριακά ισοζύγια χρησιμοποιούνται για ισορροπίες σε μοριακό επίπεδο, συνήθως όταν υπάρχει μία ή και περισσότερες αντιδράσεις. Δηλαδή υπάρχουν κάποια είδη που παράγονται και κάποια άλλα είδη που καταναλώνονται. Επομένως, στα μοριακά ισοζύγια πρέπει να ληφθούν υπόψη τα μόρια που παράγονται, καταναλώνονται, τροφοδοτούνται και παραμένουν. Μόλις υπολογιστεί ο όρος παραγωγής ή κατανάλωσης, οι άλλοι όροι μπορούν να υπολογιστούν από την αντιπροσωπευτική στοιχειομετρική εξίσωση.

Ένα παράδειγμα μοριακού ισοζυγίου είναι η περίπτωση αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας χημικής ουσίας και κολλοειδών σε περιβαλλοντικά συστήματα. Όταν σε ένα εναιώρημα κολλοειδών (c_B) συνυπάρξει και μια χημική ουσία (c_A), αν οι συνθήκες το επιτρέπουν, τότε ένα ποσοστό της χημικής ουσίας προσροφάται στην επιφάνεια των κολλοειδών (c_A^*). Γνωρίζοντας τη σχέση ισοθερμικής προσρόφησης ($c_{A(eq)}^* = f(c_{A(eq)})$) για το συγκεκριμένο σύστημα, τότε μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του συμπλόκου ουσίας-κολλοειδούς ($c_{AB(eq)}$) που σχηματίζεται ή αντίστοιχα η συγκέντρωση της προσροφημένης χημικής ουσίας στην επιφάνεια των κολλοειδών ($c_{A(eq)}^*$), καθώς και οι συγκεντρώσεις των κολλοειδών ($c_{B(eq)}$) και της χημικής ($c_{A(eq)}$) ουσίας που παραμένουν στο αιώρημα (βλέπε Σχήμα 3.26).



Σχήμα 3.26: Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για μοριακό ισοζύγιο προσρόφησης χημικής ουσίας A σε κολλοειδή B.

Επειδή η διαδικασία προσρόφησης βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση δεν υπάρχει συσσώρευση στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου και ισχύει το μοριακό ισοζύγιο:

$$\text{Εισροή} - \text{Εκροή} + \text{Παραγωγή ή Αντίδραση} = 0$$

Για την προσροφημένη χημική ουσία στην επιφάνεια των κολλοειδών το μοριακό ισοζύγιο είναι:

$$0 - (c_A^*)_{\text{Εκροή}} + (c_A^*)_{\text{Παραγωγή}} = 0 \Rightarrow (c_A^*)_{\text{Παραγωγή}} = c_{A(eq)}^*$$

Δηλαδή η παραγωγή του συμπλόκου AB ισούται με τη συγκέντρωση της προσροφημένης χημικής ουσίας στην επιφάνεια των κολλοειδών.

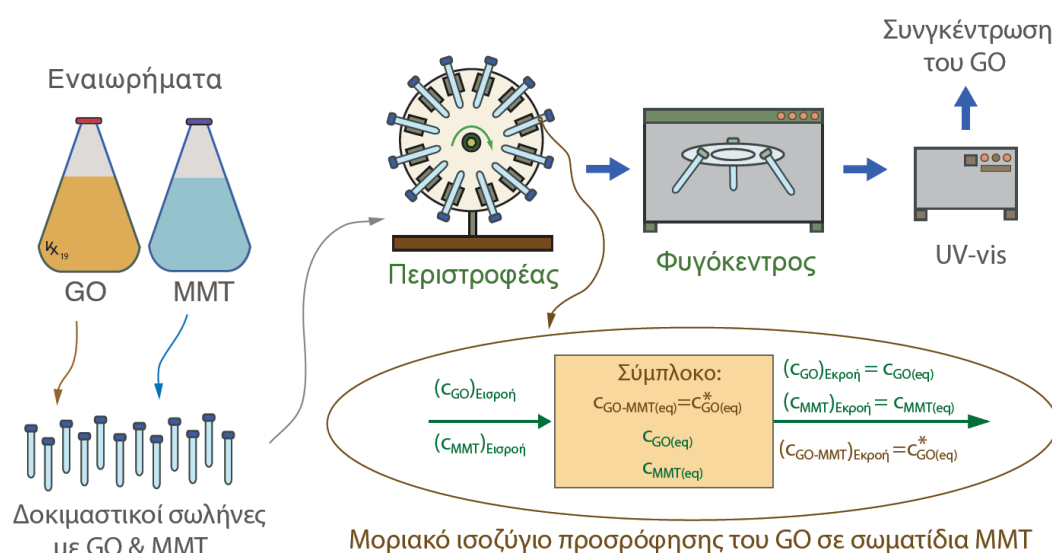
Παράδειγμα 3.22

Η παραγωγή των τεχνητών νανοσωματιδίων, συμπεριλαμβανομένου και του οξειδίου του γραφενίου (GO), έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Το GO είναι ένα δισδιάστατο νανοσωματίδιο άνθρακα με άφθονες οξυγονούχες ομάδες στις άκρες του και στην επιφάνειά του, το οποίο έχει δημιουργήσει τεράστιο ενδιαφέρον στις επιστημονικές κοινότητες εξαιτίας των ιδιαίτερων ηλεκτρικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων του

(Geim, 2009; Novoselov et al., 2004). Επομένως, λόγω της αυξανόμενης χρήσης του, το GO μπορεί άνετα να εμφανιστεί σε επιφανειακά καθώς και υπόγεια νερά. Πρόσφατη έρευνα εξέτασε την προσρόφηση του GO σε αιωρούμενα σε νερό αργιλικά σωματίδια και συγκεκριμένα σωματίδια μοντμοριλλονίτη (MMT), ακολουθώντας τις πειραματικές διεργασίες που απεικονίζονται στο Σχήμα Π3.22, και παρατηρήθηκε ότι μια ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich χαρακτηρίζει ικανοποιητικά το συγκεκριμένο σύστημα (Syngouna et al., 2018). Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich είναι μία μη-γραμμική σχέση μεταξύ του προσροφημένου GO στα MMT σωματίδια, $c_{GO(eq)}^*$ [mg GO/g MMT], και του GO στο εναιώρημα, $c_{GO(eq)}$ [mg/L], στη θέση ισορροπίας:

$$c_{GO(eq)}^* = K_f c_{GO(eq)}^m$$

όπου $K_f=0,466 \text{ L}^m/\text{g}\cdot\text{mg}^{m-1}$ είναι η σταθερά και $m=0,7$ είναι ο εκθέτης της σχέσης Freundlich (Syngouna et al., 2018). Αν σε ένα υπόγειο υδροφορέα η συγκέντρωση του GO είναι $c_{GO(eq)}=0,042 \text{ mg/L}$, με τη βοήθεια ενός μοριακού ισοζυγίου μάζας για το GO να βρεθεί η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων του MMT στον υδροφορέα.



Σχήμα Π3.22: Πειραματική διάταξη για τη μελέτη προσρόφησης και στοιχειώδους όγκος ελέγχου για το μοριακό ισοζύγιο προσρόφησης του GO σε σωματίδια MMT.

Λύση:

Θεωρώντας ότι η διαδικασία προσρόφησης βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση, άρα δεν υπάρχει συσσώρευση, το μοριακό ισοζύγιο για το προσροφημένο GO στην επιφάνεια των σωματιδίων MMT είναι:

$$(0)_{Εισροή} - (c_{GO}^*)_{Εκροή} + (c_{GO}^*)_{Παραγωγή} = (0)_{Συσώρευση}$$

$$\Rightarrow (c_{GO}^*)_{Εκροή} = (c_{GO}^*)_{Παραγωγή} = c_{GO(eq)}^*$$

$$\Rightarrow c_{GO(eq)}^* = K_f c_{GO(eq)}^m$$

$$\Rightarrow c_{GO(eq)}^* = (0,466 \text{ L}^{0,7} / \text{g} \cdot \text{mg}^{-0,3})(0,042 \text{ mg/L})^{0,7}$$

$$\Rightarrow c_{GO(eq)}^* = 0,051 \frac{\text{mg GO}}{\text{g MMT}}$$

Επομένως η συγκέντρωση των σωματιδίων MMT βρίσκεται από τις συγκεντρώσεις των $c_{GO(eq)}$ και $c_{GO(eq)}^*$ ως εξής:

$$c_{MMT} = \frac{c_{GO(eq)}}{c_{GO(eq)}^*} = \frac{0,042 \text{ mg GO/L}}{0,051 \text{ mg GO/g MMT}}$$

$$\Rightarrow c_{MMT} = 0,824 \frac{\text{g MMT}}{\text{L}} \quad \bullet$$
