

4.1 Μονοδιάστατη διάχυση σε μόνιμη κατάσταση

Για απλές εφαρμογές μονοδιάστατης διάχυσης ενός διαχεόμενου συστατικού A, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και δίχως την ύπαρξη κάποιας χημικής αντίδρασης, αυτό που αναζητείται συνήθως είναι ο υπολογισμός του ρυθμού μεταφοράς μάζας, N_A [M/L^2t], από κάποια συγκεκριμένη επιφάνεια. Στις περισσότερες περιπτώσεις εξετάζουμε τη διάχυση μέσα από γεωμετρικές επιφάνειες, όπως επίπεδες, κυλινδρικές ή σφαιρικές, ακίνητου στρώματος αερίου ή υγρού, αρχίζοντας πάντα με ένα ισοζύγιο μάζας του διαχεόμενου συστατικού A:

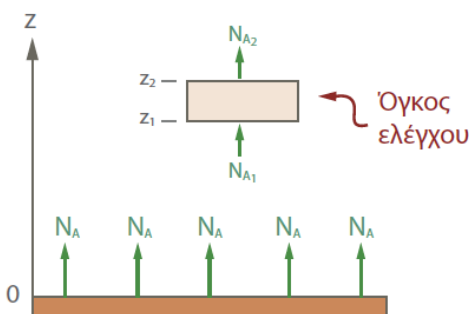
$$\begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισροής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

Για οποιαδήποτε γεωμετρία όγκου ελέγχου, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης δεν υπάρχει ο όρος του ρυθμού συσσώρευσης μάζας. Επίσης, αν δεν υπάρχει αντίδραση ο όρος του ρυθμού παραγωγής μάζας είναι μηδενικός. Συνεπώς, βάσει του Σχήματος 4.1, το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό A δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} (N_A S)_{\text{εισροή}} - (N_A S)_{\text{εκροή}} + 0 &= 0 \\ \Rightarrow (N_A S)_{z_1} &= (N_A S)_{z_2} = \text{σταθερό} = N_A S \end{aligned} \quad (4.2)$$

όπου S [L^2] είναι η επιφάνεια του όγκου ελέγχου διαμέσου της οποίας μεταφέρεται το συστατικό A. Επίσης, σταθερός είναι και ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t]:

$$W_A = N_A S = \text{σταθερό} \quad (4.3)$$

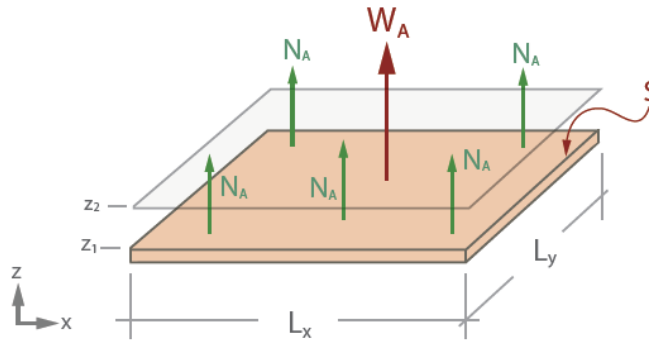


Σχήμα 4.1: Όγκος ελέγχου για τη μονοδιάστατη διάχυση του συστατικού A μέσα από μια επιφάνεια ακίνητου στρώματος αερίου ή υγρού, σε μόνιμη κατάσταση και χωρίς χημική αντίδραση.

4.1.1 Διάχυση από επίπεδη επιφάνεια

Ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων, N_A [M/L^2t], ενός διαχεόμενου συστατικού Α από μία επιφάνεια S [L^2], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2, ισούται με το άθροισμα του ρυθμού γραμμομοριακής διάχυσης, J_A^M [M/L^2t], και του ρυθμού μεταφοράς με συναγωγή λόγω της μέσης γραμμομοριακής ταχύτητας του μίγματος, u^M [L/t], ως εξής:

$$N_A = J_A^M + c_A u^M \quad (1.58)$$



Σχήμα 4.2: Μονοδιάστατη διάχυση του συστατικού Α από μια επίπεδη επιφάνεια $S=L_x L_y$ [L^2] σε ακίνητο στρώμα αερίου ή υγρού, σε μόνιμη κατάσταση και χωρίς χημική αντίδραση.

Η εξίσωση (1.58) μπορεί να τροποποιηθεί χρησιμοποιώντας τον ορισμό του ρυθμού γραμμομοριακής διάχυσης (J_A^M) και της αντίστοιχης μέσης ταχύτητας του μίγματος (u^M) ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M \\ u^M &= \frac{1}{c} \sum_{i=1}^k c_i u_i \\ J_A^M &= -c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= -c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{dz} + \frac{c_A}{c} \sum_{i=1}^k c_i u_i \\ N_i &= c_i u_i \\ x_A &= \frac{c_A}{c} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow N_A = -c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A \sum_{i=1}^k N_i \quad (4.4)$$

Ορίζοντας ε_A [-] ως το κλάσμα:

$$\varepsilon_A = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^k N_i \quad (4.5)$$

και συνδυάζοντας τις παραπάνω δύο εξισώσεις προκύπτει η σχέση:

$$N_A = -c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{dz} + \varepsilon_A x_A N_A$$

$$\Rightarrow N_A (1 - \varepsilon_A x_A) = -c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{dz}$$

$$\Rightarrow N_A = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1 - \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (4.6)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.3) και (4.6), προκύπτει η σχέση:

$$W_A = -S \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1 - \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dz}$$

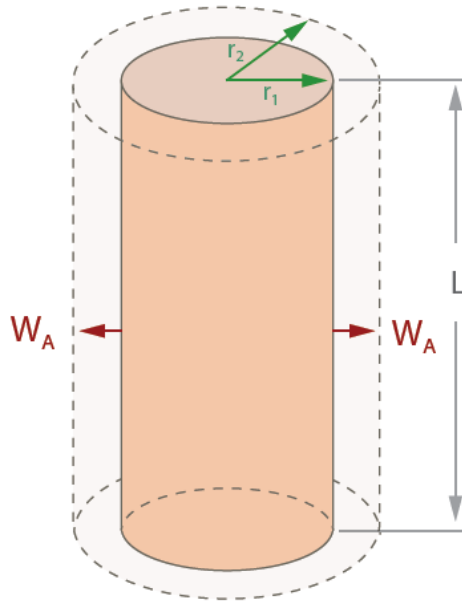
Χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας βρίσκεται η σχέση για το συνολικό ρυθμό μεταφοράς μάζας W_A [M/t], από μια επίπεδη επιφάνεια $S=L_x L_y$:

$$W_A \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{S} = - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

$$\Rightarrow W_A = - \left(\frac{L_x L_y}{z_2 - z_1} \right) \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \quad (4.7)$$

4.1.2 Διάχυση από κυλινδρική επιφάνεια

Ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων, N_A [M/L²t], καθώς και ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] ενός διαχεόμενου συστατικού A από μία κυλινδρική επιφάνεια $S=2\pi r_1 L$ [L²], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3, βρίσκεται ακολουθώντας ακριβώς τα ίδια βήματα όπως στην περίπτωση επίπεδης επιφάνειας αλλά σε κυλινδρικές συντεταγμένες:



Σχήμα 4.3: Ακτινική (μονοδιάστατη) διάχυση του συστατικού A από μια κυλινδρική επιφάνεια $S=2\pi r_1 L$ [L²] σε ακίνητο στρώμα αερίου ή υγρού, σε μόνιμη κατάσταση και χωρίς χημική αντίδραση.

$$N_A = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1 - \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dr} \quad (4.8)$$

$$W_A = -S \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1 - \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dr} \quad (4.9)$$

Χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας βρίσκεται η σχέση για το συνολικό ρυθμό μεταφοράς μάζας W_A από μια κυλινδρική επιφάνεια $2\pi rL$:

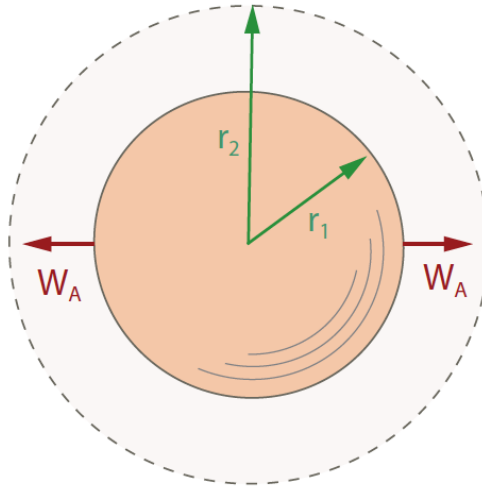
$$\begin{aligned} W_A \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{S} &= - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \\ \Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{2\pi r L} &= - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \\ \Rightarrow \frac{W_A}{2\pi L} \ln r \Big|_{r_1}^{r_2} &= \frac{W_A}{2\pi L} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \\ \Rightarrow W_A &= - \frac{2\pi L}{\ln(r_2/r_1)} \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.1.3 Διάχυση από σφαιρική επιφάνεια

Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] ενός διαχεόμενου συστατικού A από μία σφαιρική επιφάνεια $S=2\pi r^2$ [L^2], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.4, βρίσκεται ακολουθώντας ακριβώς τα ίδια βήματα όπως στην περίπτωση επίπεδης επιφάνειας αλλά σε σφαιρικές συντεταγμένες, είναι:

$$W_A = -S \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1 - \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dr} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{S} &= - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \\ \Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{4\pi r^2} &= \frac{W_A}{4\pi} \left(\frac{-1}{r} \right) \Big|_{r_1}^{r_2} = \frac{W_A}{4\pi} \left(-\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right) = \frac{W_A}{4\pi} \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right) = - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \\ \Rightarrow W_A &= - \left(\frac{4\pi r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right) \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} \end{aligned} \quad (4.12)$$



Σχήμα 4.4: Ακτινική (μονοδιάστατη) διάχυση του συστατικού Α από μια σφαιρική επιφάνεια $S = 4\pi r_1^2$ [L^2] σε ακίνητο στρώμα αερίου ή υγρού, σε μόνιμη κατάσταση και χωρίς χημική αντίδραση.

Για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος στις εξισώσεις (4.7), (4.10) και (4.12) για το συνολικό ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] ενός διαχεόμενου συστατικού Α από επίπεδη, κυλινδρική και σφαιρική επιφάνεια, αντίστοιχα, πρέπει να γίνουν ορισμένες παραδοχές. Αν το γινόμενο $c\mathcal{D}_{AB}$ είναι σταθερό τότε:

$$\int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c\mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} = c\mathcal{D}_{AB} \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

Το γινόμενο $c\mathcal{D}_{AB}$ είναι σταθερό για αέρια αλλά όχι για υγρά, όπου ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος: $\mathcal{D}_{AB} = f(x_A)$. Αν το $\varepsilon_A = \Sigma N_i / N_A = 0$ ή αντίστοιχα η μέση γραμμομοριακή ταχύτητα του μίγματος είναι μηδενική $u^M = \Sigma N_i / c = 0$, δηλαδή η συναγωγή είναι μηδενική, τότε:

$$\int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c\mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} = c\mathcal{D}_{AB} \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} dx_A = c\mathcal{D}_{AB} [(x_A)_2 - (x_A)_1]$$

Αν το γινόμενο $c\mathcal{D}_{AB}$ είναι σταθερό και $\varepsilon_A \neq 0$, τότε:

$$\int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c\mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A} = \frac{c\mathcal{D}_{AB}}{-\varepsilon_A} \ln(1 - \varepsilon_A x_A) \Big|_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} = -\frac{c\mathcal{D}_{AB}}{\varepsilon_A} \ln \left[\frac{1 - \varepsilon_A (x_A)_2}{1 - \varepsilon_A (x_A)_1} \right]$$

Αν το γινόμενο $c\mathcal{D}_{AB}$ δεν είναι σταθερό, αλλά είναι γνωστή η μαθηματική σχέση που το περιγράφει, τότε το ολοκλήρωμα μπορεί να υπολογιστεί είτε αναλυτικά είτε αριθμητικά.

4.2 Ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση

Για ένα ιδανικό μίγμα αερίων A και B ($P < 10$ bar) υπάρχει *ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση* όταν για κάθε mole A που μεταφέρεται προς μια κατεύθυνση ένα mole B μεταφέρεται προς την αντίθετη κατεύθυνση ($u^M=0$). Επομένως, για τους ρυθμούς μεταφοράς γραμμομορίων των δύο αερίων ισχύει η σχέση:

$$N_A = -N_B \quad (4.13)$$

Επίσης, για τα αέρια A και B, ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων ισούται με το γραμμομοριακό ρυθμό διάχυσης:

$$N_A = J_A^M + c_A u^M = J_A^M + c_A 0 \Rightarrow N_A = J_A^M$$

$$N_B = J_B^M + c_B u^M = J_B^M + c_B 0 \Rightarrow N_B = J_B^M$$

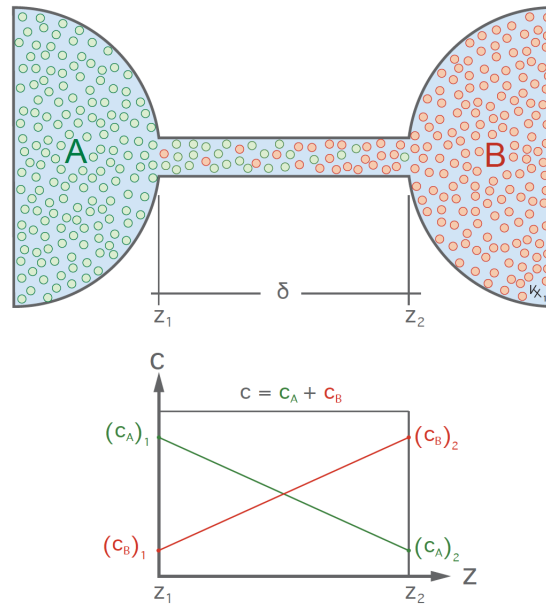
και βάσει των εξισώσεων (4.5) και (4.13) ισχύουν οι σχέσεις:

$$\varepsilon_A = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^k N_i = \frac{N_A + N_B}{N_A} = \frac{N_A - N_A}{N_A} = 0$$

$$\varepsilon_B = \frac{1}{N_B} \sum_{i=1}^k N_i = \frac{N_A + N_B}{N_B} = \frac{N_A - N_A}{N_B} = 0$$

Για την περίπτωση των δύο συγκοινωνούντων δοχείων του Σχήματος 4.5 ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] του διαχεόμενου συστατικού A κάθετα στην επίπεδη επιφάνεια εγκάρσιας διατομής S [L^2] του σωλήνα δίνεται από τη σχέση (4.7):

$$W_A = - \left(\frac{S}{z_2 - z_1} \right) \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$



Σχήμα 4.5: Δύο δοχεία με καθαρά αέρια A και B, σε ιδανικές συνθήκες ($P < 10$ bar), συγκοινωνούν μεταξύ τους με ένα σωλήνα. Οι κατανομές των συγκεντρώσεων c_A και c_B μέσα στο σωλήνα είναι γραμμικές. Ο σωλήνας έχει μήκος δ [L] και εμβαδό S [L²]. Η ολική συγκέντρωση μέσα στο σωλήνα παραμένει σταθερή ($c = c_A + c_B$).

Επειδή $z_2 - z_1 = \delta$, $\varepsilon_A = 0$ και το γινόμενο $c \mathcal{D}_{AB}$ είναι σταθερό για αέρια, η παραπάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

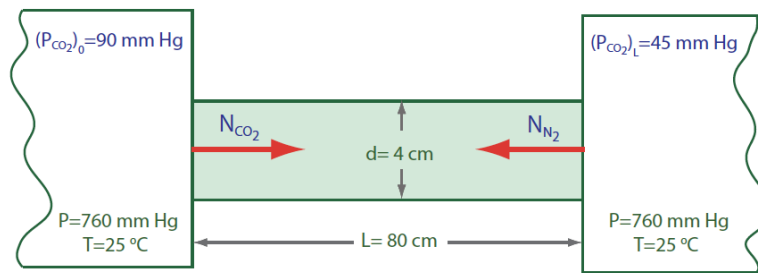
$$\Rightarrow W_A = -\frac{Sc \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} dx_A = -\frac{Sc \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \left[(x_A)_2 - (x_A)_1 \right] \left\{ \begin{array}{l} (x_A)_1 = \frac{(c_A)_1}{c}, \quad (x_A)_2 = \frac{(c_A)_2}{c} \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow W_A = -\frac{S \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \left[(c_A)_2 - (c_A)_1 \right]$$

$$\Rightarrow W_A = \frac{S \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \left[(c_A)_1 - (c_A)_2 \right] \quad (4.14)$$

Παράδειγμα 4.1

Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και άζωτο (N_2) βρίσκονται σε ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση σε κυλινδρικό σωλήνα με μήκος $L=80$ cm και διάμετρο $d=4$ cm (βλέπε Σχήμα Π4.1). Το σύστημα βρίσκεται σε θερμοκρασία $T=25$ °C και πίεση $P=1$ atm. Τα δύο άκρα του σωλήνα συνδέουν δύο μεγάλες δεξαμενές όπου οι συγκεντρώσεις των αέριων παραμένουν σταθερές. Η μερική πίεση του CO_2 στο ένα άκρο του σωλήνα είναι $P_A^* = 90$ mm Hg και στο άλλο $P_A^* = 45$ mm Hg. Να βρεθεί ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του CO_2 διαμέσου του σωλήνα σε μονάδες W_{CO_2} [kg/s] αν ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι $\mathcal{D}_{AB} = 0,16 \times 10^{-4}$ m²/s.



Σχήμα Π4.1: Ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και αζώτου (N_2) σε κυλινδρικό σωλήνα.

Λύση:

Για τον υπολογισμό του συνολικού γραμμομοριακού ρυθμού μεταφοράς μάζας σε ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση θα χρησιμοποιήσουμε τη σχέση (4.14):

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{S D_{AB}}{\delta} \left[(c_{\text{CO}_2})_0 - (c_{\text{CO}_2})_L \right] \quad (\text{Π1})$$

Επομένως χρειάζεται πρώτα να βρεθούν οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις του CO_2 στα δύο άκρα του σωλήνα βάσει του νόμου των ιδανικών αερίων στους $T = 273,15 + 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$:

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{CO}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} \\ P_{\text{CO}_2}^* &= \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow c_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^*}{RT}$$

$$(c_{\text{CO}_2})_0 = \frac{(P_{\text{CO}_2}^*)_0}{RT} = \frac{90 \text{ mm Hg}}{\left[\left(0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) \left(\frac{760 \text{ mm Hg}}{\text{atm}} \right) \right] (298,15 \text{ K})} = 4,84 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (\text{Π2})$$

$$(c_{\text{CO}_2})_L = \frac{(P_{\text{CO}_2}^*)_L}{RT} = \frac{45 \text{ mm Hg}}{\left[\left(0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) \left(\frac{760 \text{ mm Hg}}{\text{atm}} \right) \right] (298,15 \text{ K})} = 2,42 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (\text{Π3})$$

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi (0,04 \text{ m})^2}{4} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (\text{Π4})$$

$$(M.B.)_{\text{CO}_2} = 12 + (2 \times 16) = 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (\text{Π5})$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (Π2)-(Π5) στην εξίσωση (Π1) βρίσκεται η τιμή του συνολικού γραμμομοριακού ρυθμού μεταφοράς μάζας του CO_2 :

$$W_{\text{CO}_2} = (1,26 \times 10^{-3} \text{ m}^2) \left(0,16 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \left[\frac{(4,84 - 2,42) \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3}{0,80 \text{ m}} \right] \left(44 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)$$

$$\Rightarrow W_A = 2,68 \times 10^{-9} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad \bullet$$

4.3 Διάχυση σε στάσιμο αέριο

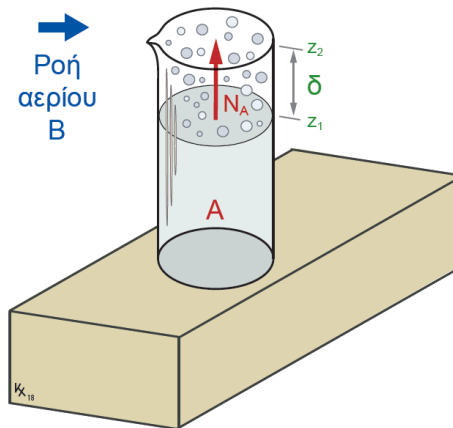
Ένα δοχείο με ελεύθερη επιφάνεια εμβαδού S [L^2] περιέχει ένα καθαρό συστατικό A σε υγρή κατάσταση, το οποίο εξατμίζεται και διαχέεται μέσα από ακίνητο αέριο B, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Όταν το διαχεόμενο συστατικό A φτάσει το χείλος του δοχείου, παρασύρεται από το ρεύμα του αερίου B.

Για συνθήκες μόνιμης κατάστασης, βάσει του Σχήματος 4.6, το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό A είναι:

$$(N_A)_{z_1} S - (N_A)_{z_2} S + 0 = 0$$

$$(N_A)_{z_1} = (N_A)_{z_2} = N_A = \text{σταθερό}$$

$$\Rightarrow \frac{dN_A}{dz} = 0 \quad (4.15)$$



Σχήμα 4.6: Δοχείο με καθαρό υγρό A το οποίο εξατμίζεται και διαχέεται μονοδιάστατα σε αέριο B. Η ροή του αερίου B συμπαρασύρει από το χείλος του δοχείου το διαχεόμενο συστατικό A.

Το αέριο B δεν διαλύεται στο υγρό A, επομένως δεν έχει καθοδική κίνηση ($u_B=0$) ή αντίστοιχα ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του B, N_B [$\text{M/L}^2\text{t}$], στην κατεύθυνση z είναι μηδενικός:

$$N_B = c_B u_B = c_B 0 = 0 \quad (4.16)$$

4.3.1 Ρυθμός εξάτμισης

Βάσει των εξισώσεων (4.5) και (4.6), ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων, N_A [M/L^2t], του διαχεόμενου συστατικού A από την επιφάνεια του δοχείου S [L^2] δίνεται από τη σχέση:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \\ \varepsilon_A &= \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^k N_i = \frac{1}{N_A} (N_A + N_A) = \frac{1}{N_A} (N_A + 0) = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_A = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (4.17)$$

χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας προκύπτει η σχέση:

$$\begin{aligned} N_A \int_{z_1}^{z_2} dz &= -c \mathcal{D}_{AB} \int_{(x_A)_{z_1}}^{(x_A)_{z_2}} \frac{dx_A}{1-x_A} \\ \Rightarrow N_A \underbrace{(z_2 - z_1)}_{\delta} &= +c \mathcal{D}_{AB} \ln \left[\frac{1-(x_A)_{z_2}}{1-(x_A)_{z_1}} \right] \\ \Rightarrow N_A &= \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{1-(x_A)_{z_2}}{1-(x_A)_{z_1}} \right] \Bigg\} \Rightarrow \\ x_A + x_B &= 1 \Rightarrow x_B = 1 - x_A \Bigg\} \\ \Rightarrow N_A &= \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{(x_B)_{z_2}}{(x_B)_{z_1}} \right] \end{aligned} \quad (4.18)$$

Η παραπάνω σχέση περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς μάζας του διαχεόμενου συστατικού A, δηλαδή το ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A.

4.3.2 Κατανομή συγκέντρωσης

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού A στο ακίνητο αέριο B μέσα στο δοχείο, δηλαδή κατά μήκος της απόστασης δ [L] (βλέπε Σχήμα 4.6), αντικαθιστούμε την έκφραση (4.17) στην εξίσωση (4.15):

$$\begin{aligned} \frac{dN_A}{dz} &= \frac{d}{dz} \left(-\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \right) = 0 \\ \Rightarrow -c \mathcal{D}_{AB} \frac{d}{dz} \left(\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \right) &= 0 \Rightarrow \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \right) = 0 \end{aligned}$$

όπου για διάχυση στο αέριο B, το γινόμενο $c\mathcal{D}_{AB}$ θεωρήθηκε σταθερό. Μετά από δύο διαδοχικές ολοκληρώσεις η παραπάνω εξίσωση διαμορφώνεται ως εξής:

$$\begin{aligned}\frac{1}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} &= \Omega_1 \Rightarrow \frac{dx_A}{1-x_A} = \Omega_1 dz \\ \Rightarrow -\ln(1-x_A) &= \Omega_1 z + \Omega_2\end{aligned}\quad (4.19)$$

όπου Ω_1 και Ω_2 είναι σταθερές ολοκλήρωσης. Για μαθηματική διευκόλυνση οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 ορίζονται ως εξής:

$$\Omega_1 = -\ln K_1 \quad (4.20)$$

$$\Omega_2 = -\ln K_2 \quad (4.21)$$

όπου K_1 και K_2 είναι σταθερές. Μετά την αντικατάσταση των εξισώσεων (4.20) και (4.21) στην (4.19) προκύπτει:

$$\begin{aligned}\Rightarrow -\ln(1-x_A) &= -z \ln(K_1) - \ln(K_2) = -\ln(K_1^z) - \ln(K_2) = -\ln(K_1^z K_2) \\ \Rightarrow 1-x_A &= K_1^z K_2\end{aligned}\quad (4.22)$$

Οι σταθερές K_1 και K_2 βρίσκονται από τις οριακές συνθήκες:

$$\begin{aligned}z = z_1 : x_A &= (x_A)_{z_1} \Rightarrow 1 - (x_A)_{z_1} = K_1^{z_1} K_2 \\ \Rightarrow K_2 &= \frac{1 - (x_A)_{z_1}}{K_1^{z_1}}\end{aligned}\quad (4.23)$$

$$\begin{aligned}z = z_2 : x_A &= (x_A)_{z_2} \Rightarrow 1 - (x_A)_{z_2} = K_1^{z_2} K_2 \\ \Rightarrow 1 - (x_A)_{z_2} &= \frac{K_1^{z_2}}{K_1^{z_1}} [1 - (x_A)_{z_1}] \Rightarrow K_1^{z_2 - z_1} = \frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \\ \Rightarrow K_1 &= \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\frac{1}{z_2 - z_1}}\end{aligned}\quad (4.24)$$

Στην παραπάνω σχέση χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (4.23). Αντικατάσταση της εξίσωσης (4.24) στην (4.23) δίνει:

$$K_2 = \left[1 - (x_A)_{z_1} \right] \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\frac{-z_1}{z_2 - z_1}} \quad (4.25)$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων (4.24) και (4.25) στην (4.22) δίνει:

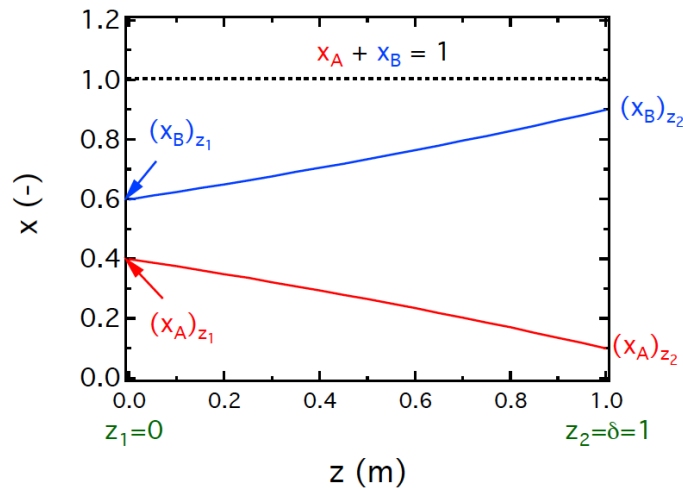
$$\begin{aligned} 1 - x_A &= \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\frac{z}{z_2 - z_1}} \left[1 - (x_A)_{z_1} \right] \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\frac{-z_1}{z_2 - z_1}} \\ \Rightarrow \frac{1 - x_A}{1 - (x_A)_{z_1}} &= \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}} = \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\zeta} \end{aligned} \quad (4.26)$$

όπου

$$\zeta = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} \quad (4.27)$$

Δεδομένου ότι $x_A + x_B = 1 \Rightarrow x_B = 1 - x_A$, η εξίσωση (4.26) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{x_B}{(x_B)_1} = \left[\frac{(x_B)_2}{(x_B)_1} \right]^{\zeta} \quad (4.28)$$



Σχήμα 4.7: Κατανομή των γραμμομοριακών κλασμάτων του διαχεόμενου συστατικού A και του αερίου B μέσα στο δοχείο κατά μήκος της απόστασης δ βάσει της εξίσωσης (4.26). Εδώ $z_1=0$ m, $z_2=1$ m, $(x_A)_{z_1}=0,4$ και $(x_A)_{z_2}=0,1$.

Η κατανομές των γραμμομοριακών κλασμάτων x_A και x_B μέσα στο δοχείο πάνω από το υγρό συστατικό A δεν είναι γραμμικές και παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 4.7. Το x_A έχει μέγιστη τιμή στο $z_1=0$ και ελάχιστη στο $z_2=\delta$. Αντίστοιχα, το x_B έχει μέγιστη

τιμή στο z_2 και ελάχιστη στο z_1 . Το άθροισμα των δύο γραμμομοριακών κλασμάτων παραμένει σταθερό και ίσο με την μονάδα, σε όλο το μήκος της απόστασης δ μέσα στο δοχείο.

4.3.3 Μέση συγκέντρωση

Η μέση συγκέντρωση του αερίου B, $\bar{x}_B$ [M/L³], στο μήκος του σωλήνα δ βρίσκεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.28) ως εξής:

$$\left. \frac{\bar{x}_B}{(x_B)_{z_1}} = \frac{\int_{z_1}^{z_2} \left[x_B / (x_B)_{z_1} \right] dz}{\int_{z_1}^{z_2} dz} = \frac{\int_0^1 \left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right]^\zeta d\zeta}{\int_0^1 d\zeta} \right\} \Rightarrow \frac{\bar{x}_B}{(x_B)_{z_1}} = \frac{\left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right]^\zeta}{\ln \left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right]} \Bigg|_0^1$$

$$\int a^\beta d\beta = \frac{a^\beta}{\ln a} + c$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{x}_B}{(x_B)_{z_1}} = \frac{\left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right] - 1}{\ln \left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right]} = \frac{\left[(x_B)_{z_2} - (x_B)_{z_1} \right] / (x_B)_{z_1}}{\ln \left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right]}$$

$$\Rightarrow \bar{x}_B = \frac{(x_B)_{z_2} - (x_B)_{z_1}}{\ln \left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right]} = (x_B)_{lm} \quad (4.29)$$

Επομένως η μέση τιμή του x_B στο σωλήνα είναι ίση με το λογαριθμικό μέσο των γραμμομοριακών κλασμάτων στα δύο άκρα z_1 και z_2 .

4.3.4 Εναλλακτικές εκφράσεις για το ρυθμό εξάτμισης

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.18) και (4.28) προκύπτει μια εναλλακτική σχέση για το ρυθμό μεταφοράς μάζας του διαχεόμενου συστατικού A ή αντίστοιχα το ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A σε στάσιμο ρευστό:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right] \\ (x_B)_{lm} &= \frac{(x_B)_{z_2} - (x_B)_{z_1}}{\ln \left[(x_B)_{z_2} / (x_B)_{z_1} \right]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}} \left[(x_B)_{z_2} - (x_B)_{z_1} \right] \\ x_A + x_B &= 1 \Rightarrow x_B = 1 - x_A \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] \quad (4.30)$$

Η παραπάνω σχέση εξαρτάται από την κινητήρια δύναμη $\left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right]$.

Συνδυάζοντας την εξίσωση (4.18) με το νόμο των τέλειων αέριων καθώς και το νόμο του Raoult προκύπτει μια δεύτερη εναλλακτική σχέση:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{(x_B)_{z_2}}{(x_B)_{z_1}} \right] \\ PV &= nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT \Rightarrow c = \frac{P}{RT} \\ x_B &= \frac{P_B^*}{P_B} \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_A = \frac{P \mathcal{D}_{AB}}{RT \delta} \ln \left[\frac{(P_B^*)_{z_2}}{(P_B^*)_{z_1}} \right] \quad (4.31)$$

Η παραπάνω σχέση εξαρτάται από την ολική πίεση καθώς και τη μερική πίεση του αερίου B στα δύο άκρα του σωλήνα z_1 και z_2 .

Επίσης συνδυάζοντας την εξίσωση (4.30) και το λογαριθμικό μέσο της μερικής πίεσης του αερίου B στα δύο άκρα του σωλήνα z_1 και z_2 προκύπτει μια τρίτη εναλλακτική σχέση για το ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= \frac{P \mathcal{D}_{AB}}{RT \delta} \ln \left[\frac{(P_B^*)_{z_2}}{(P_B^*)_{z_1}} \right] \\ (P_B^*)_{lm} &= \frac{(P_B^*)_{z_2} - (P_B^*)_{z_1}}{\ln \left[\frac{(P_B^*)_{z_2}}{(P_B^*)_{z_1}} \right]} \\ P &= P_z = (P_A^*)_z + (P_B^*)_z \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_A = \frac{P \mathcal{D}_{AB}}{RT \delta (P_B^*)_{lm}} \left[P' - (P_A^*)_{z_2} - P' + (P_A^*)_{z_1} \right]$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{P \mathcal{D}_{AB}}{RT \delta (P_B^*)_{lm}} \left[(P_A^*)_{z_1} - (P_A^*)_{z_2} \right] \quad (4.32)$$

Η παραπάνω σχέση για το ρυθμό μεταφοράς μάζας του διαχεόμενου συστατικού A εξαρτάται από την ολική πίεση, το λογαριθμικό μέσο της μερικής πίεσης του αερίου B, καθώς και τη μερική πίεση του A στα δύο άκρα του σωλήνα z_1 και z_2 .

Οι εξισώσεις (4.18), (4.30)-(4.32) δίνουν τέσσερις εναλλακτικούς τρόπους για τον υπολογισμό του ρυθμού μεταφοράς μάζας του διαχεόμενου συστατικού A, δηλαδή του ρυθμού εξάτμισης του συστατικού A. Ποια από τις τρεις εξισώσεις πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

Παράδειγμα 4.2

Ένας δοκιμαστικός σωλήνας με επιφάνεια $S=2,4 \text{ cm}^2$ περιέχει ένα καθαρό συστατικό A σε υγρή κατάσταση, το οποίο εξατμίζεται και διαχέεται μέσα από ακίνητο αέρα B. Στο πάνω χείλος του σωλήνα υπάρχει ρεύμα αέρα που παρασύρει το συστατικό A που έχει εξατμιστεί. Ο αέρας δεν διαλύεται στο συστατικό A. Να βρεθεί ο συνολικός ρυθμός εξάτμισης του συστατικού A στον αέρα. Δίνονται: απόλυτη θερμοκρασία $T=25^\circ\text{C}$, απόλυτη πίεση $P=770 \text{ mm Hg}$, συντελεστής μοριακής διάχυσης του A στο νερό, $\mathcal{D}_{AB}=0,09 \text{ cm}^2/\text{s}$, μερική πίεση του καθαρού συστατικού A, $P_A^*=24 \text{ mm Hg}$, απόσταση από

τη διεπιφάνεια έως το πάνω χείλος του σωλήνα, $\delta = z_2 - z_1 = 14,5 \text{ cm}$, και παγκόσμια σταθερά αερίων, $R = 82,06 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{K} \cdot \text{mol}$.

Λύση:

Το Σχήμα 4.6 είναι πλήρως αντιπροσωπευτικό για το συγκεκριμένο πρόβλημα. Επίσης, βάσει των δεδομένων του προβλήματος, για τον υπολογισμό του ρυθμού μεταφοράς μάζας του διαχεόμενου συστατικού Α θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (4.31):

$$N_A = \frac{P \mathcal{D}_{AB}}{RT\delta} \ln \left[\frac{(P_B^*)_{z_2}}{(P_B^*)_{z_1}} \right]$$

με τις παρακάτω τιμές των παραμέτρων

$$P = (775 \text{ mm Hg}) \left(\frac{\text{atm}}{760 \text{ mm Hg}} \right) = 1,02 \text{ atm}$$

$$(P_B^*)_{z_2} = P = 775 \text{ mm Hg}$$

$$(P)_{z_1} = (P_A^*)_{z_1} + (P_B^*)_{z_1} = P \Rightarrow (P_B^*)_{z_1} = P - (P_A^*)_{z_1} = 775 - 24 \Rightarrow (P_B^*)_{z_1} = 751 \text{ mm Hg}$$

$$T = 273,15 + 25 = 298,15 \text{ K}$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{(1,02 \text{ atm}) \left(0,09 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)}{\left(82,06 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (298,15 \text{ K}) (14,5 \text{ cm})} \ln \left(\frac{770 \text{ mm Hg}}{751 \text{ mm Hg}} \right)$$

$$\Rightarrow N_A = 6,47 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

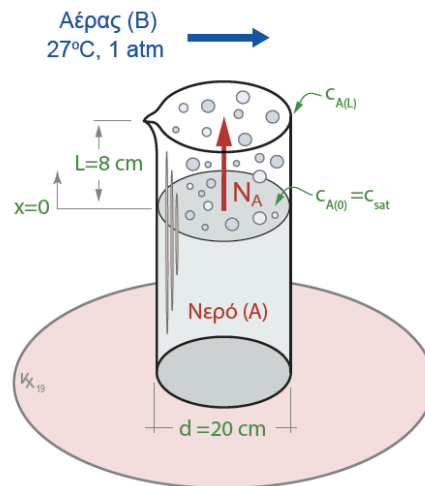
Ο συνολικός ρυθμός εξάτμισης δίνεται από τη σχέση:

$$W_A = N_A S = \left(6,47 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right) (2,4 \text{ cm}^2)$$

$$\Rightarrow W_A = 1,55 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \bullet$$

Παράδειγμα 4.3

Να υπολογιστεί ο συνολικός ρυθμός εξάτμισης νερού με και χωρίς την επίδραση της συναγωγής, στους 27°C και 1 atm , από κυλινδρικό δοχείο, ανοιχτό στην ατμόσφαιρα, με διάμετρο $d = 20 \text{ cm}$, αν η επιφάνεια του νερού βρίσκεται 8 cm κάτω από χείλος του δοχείου (βλέπε Σχήμα Π4.3). Θεωρείστε ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης $\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{\text{H}_2\text{O-air}} = 0,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, η πίεση κορεσμού είναι $P_{\text{sat}} = 3,513 \text{ kPa}$ και η σχετική υγρασία είναι 25%.



Σχήμα Π4.3: Δοχείο με νερό ανοιχτό στην ατμόσφαιρα.

Λύση:

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.2) και (4.18), ο συνολικός ρυθμός εξάτμισης νερού (W) με την επίδραση της συναγωγής δίνεται από τη σχέση:

$$W = S N_A = S \frac{c D_{AB}}{\delta} \ln \frac{1 - x_{A(L)}}{1 - x_{A(0)}} \quad (\Pi 1)$$

Θεωρώντας ότι το αέριο μίγμα είναι ιδανικό, η συγκέντρωση του μίγματος βρίσκεται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} PV &= nRT \\ c &= \frac{n}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow c = \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow c = \frac{101,325 \text{ kPa}}{\left(8,314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right) (373,15 + 27) \text{ K}} \Rightarrow c = 0,041 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (\Pi 2)$$

$$x_{A(0)} = \frac{P_{\text{sat}}}{P} = \frac{3,513 \text{ kPa}}{101,325 \text{ kPa}} \Rightarrow x_{A(0)} = 0,035 \quad (\Pi 3)$$

$$x_{A(L)} = 0,25 x_{A(0)} = (0,25)(0,035) \Rightarrow x_{A(L)} = 0,0088 \quad (\Pi 4)$$

$$S = \pi r^2 = \pi (0,1 \text{ m})^2 = 0,031 \text{ m}^2 \quad (\Pi 5)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (Π2)-(Π5) στην εξίσωση (Π1) βρίσκεται η τιμή του W :

$$W = (0,031 \text{ m}^2) \left(0,041 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{0,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}}{0,08 \text{ m}} \right) \ln \frac{1 - 0,0088}{1 - 0,035}$$

$$\Rightarrow W = 1,11 \times 10^{-8} \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \quad \bullet \quad (P6)$$

Ο συνολικός γραμμομοριακός ρυθμός εξάτμισης του νερού (W) χωρίς την επίδραση της συναγωγής ($u^M=0$) υπολογίζεται θεωρώντας ότι το νερό που εξατμίζεται (A) διαχέεται δια μέσου ακίνητου αέρα (B) σύμφωνα με τον νόμο του Fick. Για συνθήκες μόνιμης κατάστασης, συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1.58), (3.1) και (4.3), προκύπτει η σχέση για τον συνολικό ρυθμό εξάτμισης νερού (W) χωρίς την επίδραση της συναγωγής:

$$\left. \begin{aligned} W &= N_A S \\ N_A &= J_A^M + c_A u^M \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} W &= (J_A^M + c_A u^M) S \\ u^M &= 0 \\ J_A^M &= -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \end{aligned} \right\} \Rightarrow W = -S D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (P7)$$

$$\left. \begin{aligned} PV &= nRT \\ c &= \frac{n}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow c_{A(0)} = c_{\text{sat}} = \frac{P_{\text{sat}}}{RT} = \frac{3,513 \text{ kPa}}{\left(8,314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right)(273,15 + 27)\text{K}}$$

$$\Rightarrow c_{A(0)} = 1,408 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (P8)$$

$$c_{A(L)} = 0,25 \times c_{A(0)} = 0,25 \times 1,408 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \Rightarrow c_{A(L)} = 3,52 \times 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (P9)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (P5), (P8) και (P9) στην εξίσωση (P7) υπολογίζεται ο W χωρίς την επίδραση της συναγωγής:

$$\Rightarrow W = -\left(0,031 \text{ m}^2\right) \left(0,26 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right) \frac{\left(3,52 \times 10^{-4} - 1,408 \times 10^{-3}\right) \text{ kmol} / \text{m}^3}{0,08 \text{ m}}$$

$$\Rightarrow W = 1,064 \times 10^{-8} \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \quad \bullet \quad (P10)$$

Συγκρίνοντας τις τιμές του W με και χωρίς την επίδραση της συναγωγής, βλέπε εξισώσεις (P6) και (P10), αντίστοιχα, παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει σημαντικό λάθος στον υπολογισμό του W όταν δεν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση της συναγωγής. Βέβαια αυτό δεν ισχύει για κάθε άλλη πιθανή περίπτωση.

4.4 Θεωρία του υμένα για τη μεταφορά μάζας με συναγωγή

Πολλές εφαρμογές μεταφοράς μάζας σχετίζονται με τη ύπαρξη ροής ενός αερίου κατά μήκος μιας επιφάνειας (στερεή ή υγρή). Για τις περιπτώσεις αυτές έχουν διαμορφωθεί πολλοί πιθανοί μηχανισμοί και μοντέλα έτσι ώστε να είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση του φαινομένου μεταφοράς μάζας με συναγωγή. Η απλούστερη αντίληψη της

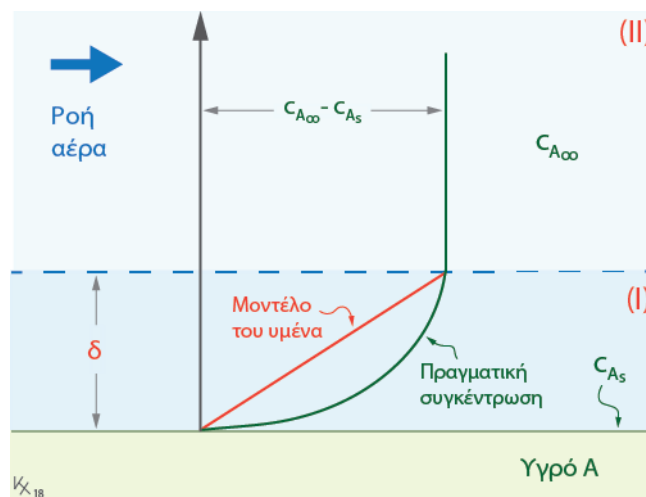
διαδικασίας μεταφοράς από μια επιφάνεια σε ένα αέριο αποδίδεται στο Γερμανό χημικό Nernst (1904) και είναι γνωστή ως η *θεωρία του υμένα (film theory)*. Ο Nernst θεώρησε ότι κοντά στη διεπιφάνεια υπάρχει ένας λεπτός στάσιμος υμένας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8 με πάχος δ [L] (περιοχή I). Αυτός ο στάσιμος υμένας είναι υποθετικός, αφού πραγματικά δεν γνωρίζουμε τις λεπτομέρειες του προφίλ ταχύτητας κοντά στη διεπιφάνεια. Το αέριο πάνω από τον υμένα (περιοχή II) ρέει με τυρβώδη ροή, επομένως υπάρχει πλήρης ανάμιξη και η συγκέντρωση το συστατικού A είναι χωρικά αμετάβλητη.

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης όταν δεν υπάρχουν αντιδράσεις στο στάσιμο υμένα, και ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι σταθερός, δεν υπάρχει συσσώρευση μάζας στον υμένα. Τότε η μεταφορά μάζας περιγράφεται με τον νόμο του Fick και η κλίση της συγκέντρωσης του συστατικού A προσεγγίζεται με μια γραμμική συνάρτηση της συνολικής ωθούσας δύναμης. Επομένως, το συστατικό A διαχέεται στον υμένα (περιοχή I) με ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων που δίνεται από τη σχέση (4.30) για διάχυση (εξάτμιση) σε στάσιμο ρευστό, σύμφωνα με τη σχέση:

$$N_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}} (x_{A_s} - x_{A_\infty}) = k_{c(x)} (x_{A_s} - x_{A_\infty}) \quad (4.33)$$

όπου k_c [M/L²t] είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας με συναγωγή (convective mass transfer coefficient) και ορίζεται ως:

$$k_{c(x)} = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{lm}} \quad (4.34)$$



Σχήμα 4.8: Μοντέλο του υμένα για τη μεταφορά μάζας με συναγωγή. Υπάρχουν δύο περιοχές: (I) ένα λεπτό στάσιμο στρώμα κοντά στη στερεή ή υγρή επιφάνεια και (II) περιοχή του όπου επικρατούν συνθήκες τυρβώδους πεδίου ροής. Όπου c_{A_s} είναι η συγκέντρωση του A στη διεπιφάνεια (συνεχής πράσινη γραμμή) και c_{A_∞} είναι η συγκέντρωση του A πάνω από τον υμένα.

Οι εξισώσεις για το ρυθμό μεταφοράς συναρτήσει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης (c_A) αντί για το γραμμομοριακό κλάσμα ($x_A = c_A/c$), είναι:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\delta(x_B)_{lm}} (c_{A_s} - c_{A_\infty}) = k_c (c_{A_s} - c_{A_\infty}) \quad (4.35)$$

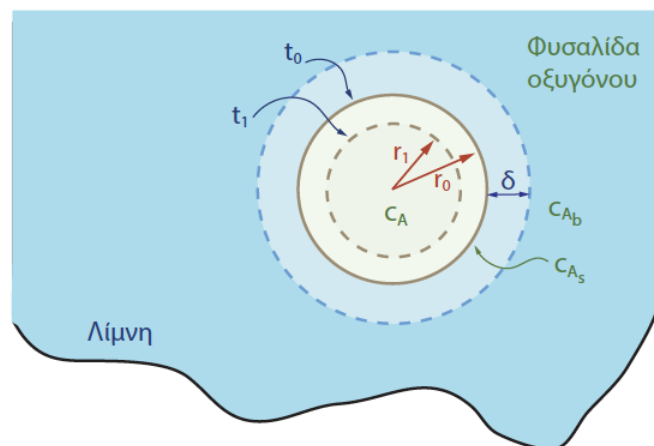
όπου ο συντελεστής μεταφοράς μάζας με συναγωγή k ορίζεται ως:

$$k_c = \frac{D_{AB}}{\delta(x_B)_{lm}} \quad (4.36)$$

Στην πραγματικότητα όμως ο λεπτός υμένας δεν είναι στάσιμος, λόγω του ότι υπάρχει στρωτή ροή και στην περιοχή Ι. Εξαιτίας της μεταβαλλόμενης κατανομής ταχύτητας του ρευστού μέσα στον υμένα, ο συντελεστής μοριακής διάχυσης δεν είναι σταθερός και κατ' επέκταση η κλίση της συγκέντρωσης του συστατικού Α δεν είναι γραμμική (βλέπε Σχήμα 4.8). Παρόλο που η θεωρία του υμένα δεν είναι ένα ρεαλιστικό μοντέλο, χρησιμοποιείται συχνά γιατί έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμο για τον υπολογισμό συντελεστών μεταφοράς μάζας.

Παράδειγμα 4.4

Από τον πυθμένα μια λίμνης αναδύεται μια φυσαλίδα οξυγόνου (είδος Α), όπως φαίνεται στο Σχήμα Π4.4. Κατά την ανάδυση της φυσαλίδας, οξυγόνο διαχέεται από τη φυσαλίδα στο νερό της λίμνης. Αρχικά ($t=t_0$) η φυσαλίδα είχε ακτίνα r_0 και σε μεταγενέστερο χρόνο ($t=t_1$) η φυσαλίδα είχε ακτίνα r_1 . Να βρεθεί η εξίσωση που περιγράφει το συντελεστή μεταφοράς μάζας (k_c). Ο όγκος της φυσαλίδας είναι V , η συγκέντρωση του οξυγόνου στην φυσαλίδα είναι c_A και παραμένει σταθερή, η συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια της φυσαλίδας είναι ίση με τη συγκέντρωση κορεσμού στο νερό c_{A_s} , και η συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό της λίμνης είναι c_{A_b} . Θεωρείστε ότι η φυσαλίδα είναι σφαιρική, περιβάλλεται από ένα λεπτό υμένα με πάχος δ και ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μένει σταθερός για το χρονικό διάστημα $\Delta t = t_1 - t_0$.



Σχήμα Π4.4: Φυσαλίδα οξυγόνου σε νερό λίμνης. Ο όγκος της φυσαλίδας ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς το οξυγόνο μεταφέρεται από τη φυσαλίδα στο νερό διαμέσου ενός λεπτού υμένα.

Λύση:

Το ισοζύγιο μάζας για το οξυγόνο παίρνοντας για όγκο ελέγχου τη φυσαλίδα οξυγόνου, δίνει:

$$\begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισορής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow 0 - N_A S + 0 = \frac{d}{dt}(V c_A)$$

Συνδυάζοντας το παραπάνω ισοζύγιο μάζας με την εξίσωση για το ρυθμό μεταφοράς συναρτήσει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης (4.35) προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow -N_A S &= \frac{d}{dt}(V c_A) \\ N_A &= k_c (c_{A_s} - c_{A_b}) \\ S &= 4\pi r^2 \\ V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow -k_c (c_{A_s} - c_{A_b}) (4\pi r^2) = \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 c_A \right)$$

$$\Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) dt = \frac{1}{3r^2} d(r^3) \Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) dt = \frac{3r^2}{3r^2} dr$$

$$\Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) \int_{t_0}^{t_1} dt = \int_{r_0}^{r_1} dr \Rightarrow -k_c \left(\frac{c_{A_s} - c_{A_b}}{c_A} \right) (t_1 - t_0) = (r_1 - r_0)$$

$$\Rightarrow k_c = - \left(\frac{r_1 - r_0}{t_1 - t_0} \right) \left(\frac{c_A}{c_{A_s} - c_{A_b}} \right) \quad \bullet$$

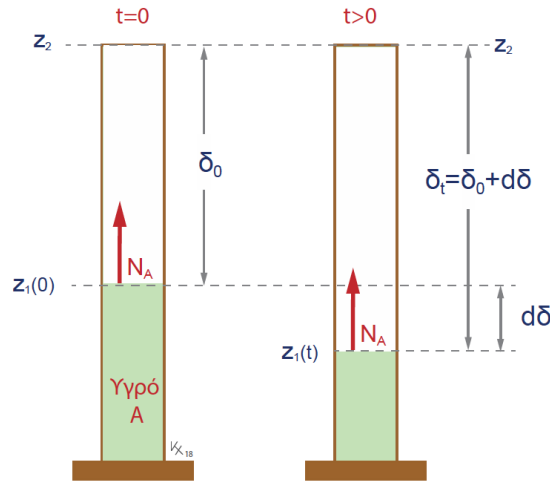
4.5 Ψευδομόνιμη κατάσταση (quasi-steady state)

Πολλά προβλήματα διάχυσης δεν μπορούν να επιλυθούν θεωρώντας ότι το σύστημα βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση γιατί υπάρχουν μεταβαλλόμενες οριακές συνθήκες. Δηλαδή υπάρχουν μεταβαλλόμενες μάζες, όγκοι ή επιφάνειες (moving interface). Δεδομένου ότι σε πολλές περιπτώσεις οι μεταβολές που παρατηρούνται είναι πολύ αργές, πολλά προβλήματα μπορούν να απλουστευτούν με τη χρήση μιας μεθόδου ψευδομόνιμης κατάστασης (quasi-steady state). Δηλαδή οι συνθήκες μόνιμης κατάστασης ισχύουν για μια μικρή χρονική περίοδο Δt .

4.5.1 Διάχυση σε στάσιμο αέριο με μεταβαλλόμενη στάθμη

Το πρόβλημα διάχυσης (εξάτμισης) σε στάσιμο αέριο είναι πολύ πιο ρεαλιστικό αν εξεταστεί επιτρέποντας τη στάθμη του υγρού να υποχωρεί (moving interface) καθώς εξατμίζεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9, αντί να θεωρείται ότι η διεπιφάνεια υγρού-αερίου διατηρείται σε ένα σταθερό ύψος. Δεδομένου ότι το υγρό υποχωρεί πολύ αργά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μια μέθοδο ψευδομόνιμης κατάστασης όπου υ-

πάρχει μόνιμη κατάσταση ισχύει μόνο για μια μικρή, αλλά επαναλαμβανόμενη χρονική περίοδο Δt .



Σχήμα 4.9: Μεταβολή στάθμης, $d\delta$, του υγρού A στο δοχείο για μια μικρή χρονική περίοδο, εξαιτίας της εξάτμισης.

Για ένα δοχείο με επιφάνεια διατομής S [L^2] το οποίο περιέχει ένα καθαρό συστατικό A σε υγρή κατάσταση, η μεταβολή στον όγκο, V [L^3], του υγρού για μια χρονική περίοδο ($\Delta t \rightarrow 0$), εξαιτίας της εξάτμισης είναι:

$$\frac{dV}{dt} = S \frac{d\delta}{dt} \quad (4.37)$$

όπου $d\delta$ [L] είναι η μεταβολή της στάθμης του υγρού στο δοχείο. Η μεταβολή του όγκου του υγρού συνδέεται με το ρυθμό εξάτμισης ως εξής:

$$N_A = \frac{\rho_A}{(M.B.)_A} \frac{1}{S} \frac{dV}{dt} \quad (4.38)$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{L^2 \cdot t} \right] = \left[\frac{M/L^3}{M/\text{mol}} \right] \left[\frac{1}{L^2} \right] \left[\frac{L^3}{t} \right]$$

Αντικατάσταση της εξίσωσης (4.37) στην (4.38) δίνει:

$$N_A = \frac{\rho_A}{(M.B.)_A} \frac{d\delta}{dt} = c_{A(\text{liq})} \frac{d\delta}{dt} \quad (4.39)$$

όπου $c_{A(\text{liq})}$ είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση του συστατικού A στο υγρό. Εξισώνοντας την παραπάνω σχέση με το ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A σε στάσιμο ρευστό (4.30) και ολοκληρώνοντας μεταξύ $t=0$ και t προκύπτει:

$$c_{A(\text{liq})} \frac{d\delta}{dt} = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta (x_B)_{\text{lm}}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right]$$

$$\Rightarrow c_{A(lq)} \int_{\delta_0}^{\delta_t} \delta \, d\delta = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{(x_B)_{lm}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{\delta_t^2 - \delta_0^2}{2} = \frac{(\delta_t + \delta_0)(\delta_t - \delta_0)}{2} = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{c_{A(lq)} (x_B)_{lm}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] t \quad (4.40)$$

Ορίζουμε τη μέση τιμή βάθους, $\bar{\delta}$ [L], του άδειου από υγρό δοχείου ως εξής:

$$\bar{\delta} = \frac{\delta_t + \delta_0}{2} \quad (4.41)$$

Επίσης, βάσει της εξίσωσης (4.39) ορίζουμε το μέσο ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A σε στάσιμο ρευστό, $\bar{N}_A$ [M/L²t], ως εξής:

$$\bar{N}_A = c_{A(lq)} \left(\frac{\delta_t - \delta_0}{t} \right) \quad (4.42)$$

Με βάση τους ορισμούς (4.41) και (4.42), η εξίσωση (4.49) μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\bar{N}_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\bar{\delta} (x_B)_{lm}} \left[(x_A)_{z_1} - (x_A)_{z_2} \right] \quad (4.43)$$

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει το μέσο ρυθμό εξάτμισης του συστατικού A σε στάσιμο ρευστό σε συνθήκες ψευδομόνιμης κατάστασης, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβαλλόμενη στάθμη του υγρού. Η εξίσωση (4.43) διαφέρει από την αντίστοιχη εξίσωση (4.30) γιατί είναι συνάρτηση του $\bar{\delta}$ αντί του δ . Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (4.30) και (4.43) είναι προφανές ότι η παραδοχή μιας στάσιμης διεπιφάνειας υγρού-αερίου οδηγεί σε πρόβλεψη για την τιμή του ρυθμού εξάτμισης, η οποία είναι μικρότερη της πραγματικής τιμής.

4.5.2 Διαλυτοποίηση σφαιρικού σωματιδίου

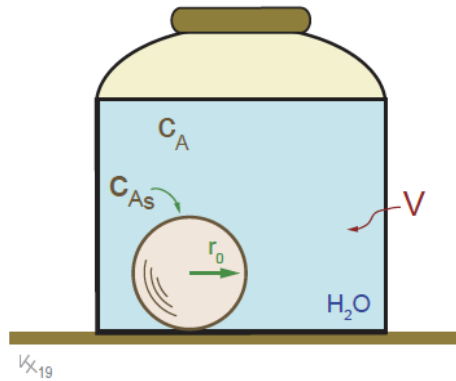
Το πρόβλημα διαλυτοποίησης σφαιρικού σωματιδίου σε στάσιμο νερό απλουστεύει αρκετά αν επανεξεταστεί επιτρέποντας τη διάμετρο του σωματιδίου να παραμένει σταθερή για μια σχετικά μικρή χρονική περίοδο, καθώς διαλύεται στο νερό. Η προτεινόμενη μέθοδος ψευδομόνιμης κατάστασης, όπου η μόνιμη κατάσταση ισχύει μόνο για μια μικρή, αλλά επαναλαμβανόμενη χρονική περίοδο Δt , ισχύει όταν το σφαιρικό σωματίδιο διαλύεται στο νερό πολύ αργά.

Για ένα σφαιρικό σωματίδιο με ακτίνα r_0 το οποίο έχει τοποθετηθεί σε δοχείο με νερό όγκου V (βλέπε Σχήμα 4.10), η σχέση που περιγράφει το συντελεστή μεταφοράς μάζας μπορεί να βρεθεί από το ισοζύγιο μάζας. Επιλέγοντας για στοιχειώδη όγκο ελέγχου V τον όγκο νερού στο δοχείο, το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό A του σωματιδίου δίνει:

$$\begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισοχής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{μάζας} \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow 0 + 0 + N_A S = \frac{d}{dt}(Vc_A) \quad (4.44)$$

όπου c_A είναι η συγκέντρωση του συστατικού A στο δοχείο και $S = 4\pi r_0^2$ είναι η επιφάνεια του σφαιρικού σωματιδίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός παραγωγής του συστατικού A στο νερό του δοχείου είναι ίσος με το ρυθμό μεταφοράς μάζας του A από την επιφάνεια του σφαιρικού σωματιδίου.



Σχήμα 4.10: Διάλυση σφαιρικού σωματιδίου σε δοχείο με νερό.

Θεωρούμε ότι c_{A_s} είναι η συγκέντρωση κορεσμού του συστατικού A στην επιφάνεια του σφαιρικού σωματιδίου ($r=r_0$; $c_A = c_{A_s}$) και συνδυάζοντας το παραπάνω ισοζύγιο μάζας (4.44) με την εξίσωση για το ρυθμό μεταφοράς συναρτήσει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης (4.35) προκύπτει η σχέση που περιγράφει το συντελεστή μεταφοράς μάζας k_c :

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow N_A S &= \frac{d}{dt}(Vc_A) \\ N_A &= k_c (c_{A_s} - c_A) \\ S &= 4\pi r_0^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow k_c (c_{A_s} - c_A) (4\pi r_0^2) = \frac{d}{dt}(Vc_A)$$

$$\Rightarrow k_c (c_{A_s} - c_A) (4\pi r_0^2) = V \frac{dc_A}{dt} \Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} dt = \frac{dc_A}{c_{A_s} - c_A}$$

$$\Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} \int_0^t dt = \int_0^{c_A} \frac{dc_A}{c_{A_s} - c_A} \Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} t = -\ln(c_{A_s} - c_A) \Big|_0^{c_A}$$

$$\Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} t = -\ln(c_{A_s} - c_A) + \ln(c_{A_s})$$

$$\Rightarrow k_c \frac{4\pi r_0^2}{V} t = \ln\left(\frac{c_{A_s}}{c_{A_s} - c_A}\right)$$

$$\Rightarrow k_c = \frac{V}{4\pi r_0^2 t} \ln \left(\frac{c_{A_s}}{c_{A_s} - c_A} \right) \quad (4.45)$$

Επισημαίνεται ότι το V δεν αφορά τον όγκο του σωματιδίου αλλά τον όγκο του νερού.

4.6 Διάχυση με χημική αντίδραση

Μια χημική αντίδραση μπορεί να είναι είτε ομογενής είτε ετερογενής. Ομογενείς αντιδράσεις είναι αυτές όπου τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φάση, αντίδραση και διάχυση συμβαίνουν ταυτόχρονα, η αντίδραση βοηθάει τη διάχυση γιατί το διαχεόμενο συστατικό καταναλώνεται με συνέπεια να αυξάνει η διαφορά συγκέντρωσης η οποία είναι η κινητήρια δύναμη της διάχυσης. Ετερογενείς αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε κάποια διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, τα αντιδρώντα φτάνουν στη διεπιφάνεια με διάχυση και τα προϊόντα απομακρύνονται επίσης με διάχυση.

4.6.1 Κινητική της αντίδρασης

Για μια αντιστρεπτή (αμφίδρομη) ομογενή αντίδραση μεταξύ των αντιδρώντων A και B κατά την οποία παράγονται τα προϊόντα C και D της μορφής:



όπου a , b , c και d είναι οι συντελεστές της στοιχειομετρικής χημικής εξίσωσης, η οποία συνίσταται από μια αντίδραση προς τα δεξιά όπου A και B αντιδρούν και δίνουν C και D , και μια αντίστροφη αντίδραση όπου τα προϊόντα C και D αντιδρούν και δίνουν A και B (αμφίδρομη αντίδραση), λ_f είναι ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης προς τα δεξιά και λ_r είναι ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης προς τ' αριστερά. Ο ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής του συστατικού A για την παραπάνω γενικευμένη αντίδραση είναι:

$$R_A = \lambda_r [C]^c [D]^d - \lambda_f [A]^a [B]^b \quad (4.47)$$

όπου και οι αγκύλες συμβολίζουν γραμμομοριακή συγκέντρωση. Ο ρυθμός R_A αντιστοιχεί σε ομογενείς αντιδράσεις και αναφέρεται στη μονάδα όγκου:

$$R_A \left[\frac{M}{L^3 t} \right] \quad (4.48)$$

Οι μονάδες των συντελεστών λ_f και λ_r εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης. Η συνολική τάξη μιας κινητικής αντίδρασης βρίσκεται από το άθροισμα των εκθετών στους οποίους είναι υψωμένες οι συγκεντρώσεις. Για αντίδραση μηδενικής τάξης (αντίδραση ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων) η σταθερά λ_0 έχει μονάδες $[M/L^3 t]$, πρώτης τάξης (αντίδραση εξαρτώμενη από μία συγκεντρώση) η σταθερά λ_1 έχει μονάδες $[1/t]$, και δεύτερης τάξης (αντίδραση εξαρτώμενη από το τετράγωνο της συγκεντρώσης ή το γινόμενο δύο συγκεντρώσεων) η σταθερά λ_2 έχει μονάδες $[L^3/M \cdot t]$. Στην περίπτωση ομογενούς αντίδρασης, αν οι εκθέτες $a=b=c=d=1$, τότε $\lambda_f=\lambda_r=\lambda_2$ δηλαδή η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης με μονάδες $[L^3/M \cdot t]$.

Χημική ισορροπία ομογενούς αντίδρασης επέρχεται μόνον όταν η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά, $u_f [M/L^3 t]$, ισούται με την ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης προς τ' αριστερά, $u_r [M/L^3 t]$. Δηλαδή, όταν δημιουργηθεί χημική ισορροπία, τότε

οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων δεν μεταβάλλονται πλέον με την πάροδο του χρόνου. Έχει παρατηρηθεί ότι, σε σταθερά θερμοκρασία, η συνθήκη η οποία εκπληρώνεται στη θέση χημικής ισορροπίας είναι (Brady and Humiston, 1975):

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4.49)$$

όπου K_{eq} [-] είναι η σταθερά ισορροπίας. Η σταθερά ισορροπίας, K_{eq} , ισούται με το λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των προϊόντων ως προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων με συγκεντρώσεις υψωμένες σε δύναμη ίση με τον αντίστοιχο συντελεστή της στοιχειομετρικής χημικής εξίσωσης. Η συνθήκη αυτή είναι γνωστή ως *νόμος δράσης των μαζών* (law of mass action). Όταν η τιμή της K_{eq} είναι μικρή, τότε το μίγμα ισορροπίας περιέχει κατά το πλείστο αντιδρώντα. Όταν η τιμή της K_{eq} είναι μεγάλη, τότε το μίγμα ισορροπίας αποτελείται κυρίως από προϊόντα. Όταν η τιμή της K_{eq} είναι περίπου 1, τότε το μίγμα ισορροπίας αποτελείται από αξιόλογες ποσότητες και προϊόντων και αντιδρώντων.

Εάν μια ομογενής αντίδραση δεν βρίσκεται σε ισορροπία, η αντίδραση θα πάει προς τα δεξιά ή προς τ' αριστερά. Η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά δίνεται από τη σχέση (Ebbing and Gammon, 1999):

$$u_f = \lambda_f [A]_t^a [B]_t^b \quad (4.50)$$

και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τ' αριστερά δίνεται από τη σχέση:

$$u_r = \lambda_r [C]_t^c [D]_t^d \quad (4.51)$$

Οι τιμές των συγκεντρώσεων στις εξισώσεις (4.50) και (4.51) δεν είναι κατ' ανάγκη αυτές της ισορροπίας και διαφοροποιούνται με τον κάτω δείκτη t , ο οποίος υποδηλώνει μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Οι εκθέτες a , b , c και d δεν είναι πάντα ακέραιοι, προσδιορίζονται πειραματικά και δεν μπορούν να προκύψουν από τη στοιχειομετρική χημική εξίσωση. Στη θέση χημικής ισορροπίας οι δύο ταχύτητες είναι ίσες ($u_f = u_r$) και $\lambda_f [A]_t^a [B]_t^b = \lambda_r [C]_t^c [D]_t^d$. Οι συντελεστές ρυθμού αντίδρασης λ_f , και λ_r εξαρτώνται από τη θερμοκρασία αλλά όχι από τις διάφορες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων. Οι παραπάνω εξισώσεις για τις ταχύτητες u_f και u_r ονομάζονται γενικά κινητικές εξισώσεις ή *νόμοι ταχύτητας*. Επομένως, ο νόμος ταχύτητας μιας αντίδρασης συνδέει την ταχύτητα αντίδρασης με τις διάφορες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων υψωμένες σε πειραματικά προσδιορισμένες δυνάμεις. Όταν μια αντίδραση βρίσκεται σε χημική ισορροπία, οι εκθέτες των εξισώσεων (4.49)-(4.51) συσχετίζονται ως εξής: $a=b$, $c=d$ και $d=d$. Η σταθερά ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί και με το λόγο των συντελεστών ρυθμού αντίδρασης ως εξής:

$$K_{eq} = \frac{\lambda_f}{\lambda_r} \quad (4.52)$$

Όταν η διεργασία απομακρύνεται από την ισορροπία ο ένας συντελεστής ρυθμού αντίδρασης γίνεται πολύ μεγαλύτερος από τον άλλο. Εάν $\lambda_f \gg \lambda_r$ τότε $K_{eq} \rightarrow \infty$ και η ομογενής αντίδραση δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των προϊόντων:

$$R_A = -\lambda_f[A]^a[B]^b \quad (4.53)$$

δηλαδή η ομογενής αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή. Επιπλέον, αν το αντιδρών B βρίσκεται σε περίσσεια και η συγκέντρωσή του δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της ομογενούς αντίδρασης, τότε $\lambda_f[B]^b = \lambda_f^* = \lambda_1$ και ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού A παίρνει τη μορφή:

$$R_A = -\lambda_1[B]^b \quad (4.54)$$

όπου $\lambda_f^* = \lambda_1$ είναι μια σταθερά. Δηλαδή η ομογενής αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή πρώτης τάξης.

4.6.2 Ετερογενείς αντιδράσεις

Αντίστοιχα, για ετερογενείς αντιδράσεις ο ρυθμός κατανάλωσης/παραγωγής του συστατικού A για τη γενικευμένη αντίδραση (4.46) είναι r_A (σε αντίθεση με το R_A για τις ομογενείς αντιδράσεις) και αναφέρεται στη μονάδα επιφάνειας:

$$r_A \left[\frac{M}{L^2t} \right] \quad (4.55)$$

Επίσης, για μια ετερογενή αντίδραση σε ισορροπία ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού A είναι σταθερός και ίσος με το ρυθμό με τον οποίο φτάνουν τα αντιδρώντα συστατικά με διάχυση στη διεπιφάνεια:

$$N_A = -r_A \quad (4.56)$$

Μια διεργασία ετερογενούς αντίδρασης είναι ελεγχόμενη είτε από την αντίδραση είτε από τη διάχυση. Όταν η αντίδραση είναι αργή σε σχέση με τη διάχυση, η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια προλαβαίνει να αποκατασταθεί, επομένως η διεργασία είναι ελεγχόμενη από τη την αντίδραση. Όταν η αντίδραση είναι γρήγορη σε σχέση με τη διάχυση, τα αντιδρώντα συστατικά καταναλώνονται αμέσως και η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια είναι σχεδόν μηδέν.

4.6.3 Στοιχειομετρία αντίδρασης και ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων

Για μια μονόδρομη αντίδραση της μορφής:



από την στοιχειομετρία της αντίδρασης (4.57) προκύπτει ότι για κάθε a mol του A που καταναλώνονται παράγονται c mol του C. Επομένως, για το λόγο του αριθμού των γραμμομορίων του A που καταναλώνονται (n_A [mol]) ως προς τον αριθμό των γραμμομορίων του C που παράγονται (n_C [mol]) ισχύει η σχέση:

$$\frac{n_A}{n_C} = \frac{a}{c} \Rightarrow \frac{m_A / (M.B.)_A}{m_C / (M.B.)_C} = \frac{a}{c}$$

$$(4.58)$$

Με βάση την αρχή της διατήρησης της μάζας, δηλαδή όση μάζα καταναλώνεται από το αντιδρών A μετασχηματίζεται ως προϊόν C, ισχύει η σχέση:

$$m_A = m_C \quad (4.59)$$

και η εξίσωση (4.58) απλουστεύει ως εξής:

$$\frac{(M.B.)_C}{(M.B.)_A} = \frac{a}{c} \Rightarrow (M.B.)_C = \frac{a}{c} (M.B.)_A \quad (4.60)$$

Επίσης από την αρχή της διατήρησης της μάζας ισχύει ότι:

$$\begin{aligned} \frac{dm_A}{dt} + \frac{dm_C}{dt} &= 0 \Rightarrow \frac{dm_A}{dt} = -\frac{dm_C}{dt} \Rightarrow (M.B.)_A \frac{dn_A}{dt} = -(M.B.)_C \frac{dn_C}{dt} \\ \Rightarrow MB_A \frac{dn_A}{dt} &= -\frac{a}{c} MB_A \frac{dn_C}{dt} \Rightarrow \frac{dn_A}{dt} = -\frac{a}{c} \frac{dn_C}{dt} \\ &\Rightarrow \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} \end{aligned} \quad (4.61)$$

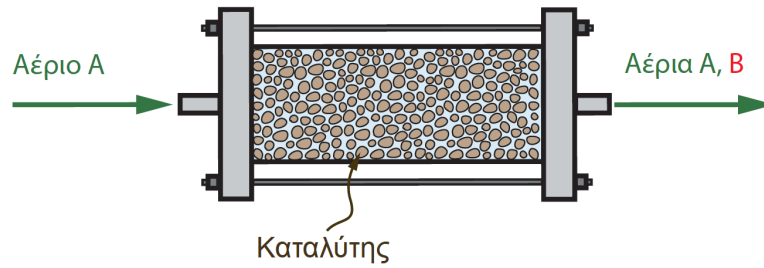
Για την περίπτωση που η αντίδραση (4.57) είναι ετερογενής (στην επιφάνεια καταλύτη), αν ο όρος dn_i / dt [M/t] διαιρεθεί με τη στοιχειώδη επιφάνεια S [L²] θα είναι ανάλογος του ρυθμού μεταφοράς γραμμομορίων N_i [M/L²t]. Ο καταλύτης απλά επιταχύνει το ρυθμό αντίδρασης του A στο C, δίχως κάποια άλλη αλλαγή στην αντίδραση. Δηλαδή τα μόρια του A διαχέονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, για κάθε a γραμμομόρια του A που φθάνουν την επιφάνεια του καταλύτη (θετική κατεύθυνση) c γραμμομόρια του C απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη (αρνητική κατεύθυνση). Άρα, ο ρυθμός διάχυσης του C είναι c/a φορές του ρυθμού διάχυσης του A. Επομένως η παραπάνω εξίσωση τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{1}{a} \left(\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} \right) = -\frac{1}{c} \left(\frac{1}{S} \frac{dn_C}{dt} \right) \Rightarrow \frac{1}{a} N_A = -\frac{1}{c} N_C \quad (4.62)$$

4.7 Διάχυση με στιγμιαία ετερογενή αντίδραση

Εξετάζουμε την περίπτωση καταλυτικού αντιδραστήρα (βλέπε Σχήμα 4.11) στον οποίο εισέρχεται αέριο A και παράγεται αέριο B βάσει της μη αντιστρεπτής και στιγμιαίας (ακαριαίας) χημικής αντίδρασης πρώτης τάξης:

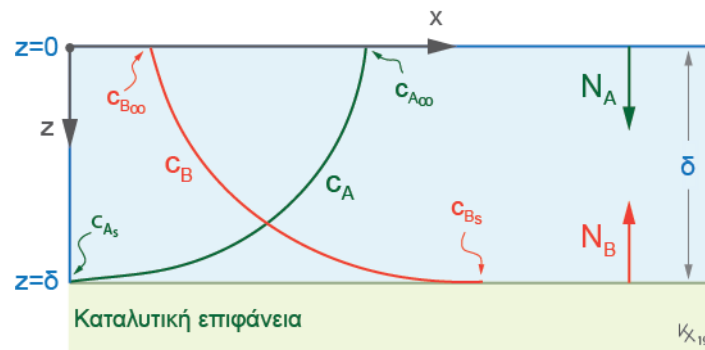




Σχήμα 4.11: Καταλυτικός αντιδραστήρας.

Θεωρούμε ότι κάθε καταλυτικό σωματίδιο μέσα στον αντιδραστήρα περιβάλλεται από ένα ακίνητο λεπτό στρώμα αέριου, διαμέσου του οποίου διαχέεται το αέριο Α για να μπορέσει να φτάσει την επιφάνεια του καταλύτη. Επομένως, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα απλουστευμένο μοντέλο του υμένα όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.12. Ο υμένας έχει πάχος δ , το αέριο Α διαχέεται διαμέσου του υμένα φτάνει στην επιφάνεια του καταλύτη όπου αντιδρά και παράγεται το αέριο Β, το οποίο απομακρύνεται επίσης με διάχυση. Η συγκέντρωση του Α στην καταλυτική επιφάνεια είναι c_{A_s}

και είναι η συγκέντρωση του Α πάνω από τον υμένα είναι c_{A_∞} .



Σχήμα 4.12: Απλοποιημένο μοντέλο του υμένα για τη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του καταλύτη.

Από τη στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (4.63) παρατηρούμε ότι για κάθε γραμμομόριο του αντιδρώντος Α που διαχέεται προς την επιφάνεια του καταλύτη (θετική κατεύθυνση του άξονα z), ένα γραμμομόριο του προϊόντος Β διαχέεται προς την αρνητική κατεύθυνση του άξονα z . Επομένως, υπάρχει ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση όπου ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων του Α, είναι ίσος και σε αντίθετη κατεύθυνση από το ρυθμό μεταφοράς των γραμμομορίων του Β ($N_A = -N_B$). Επίσης, η μέση ταχύτητα του μίγματος είναι μηδέν, $u^M = 0$. Επομένως, η σχέση για το ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων του Α τροποποιείται ως εξής:

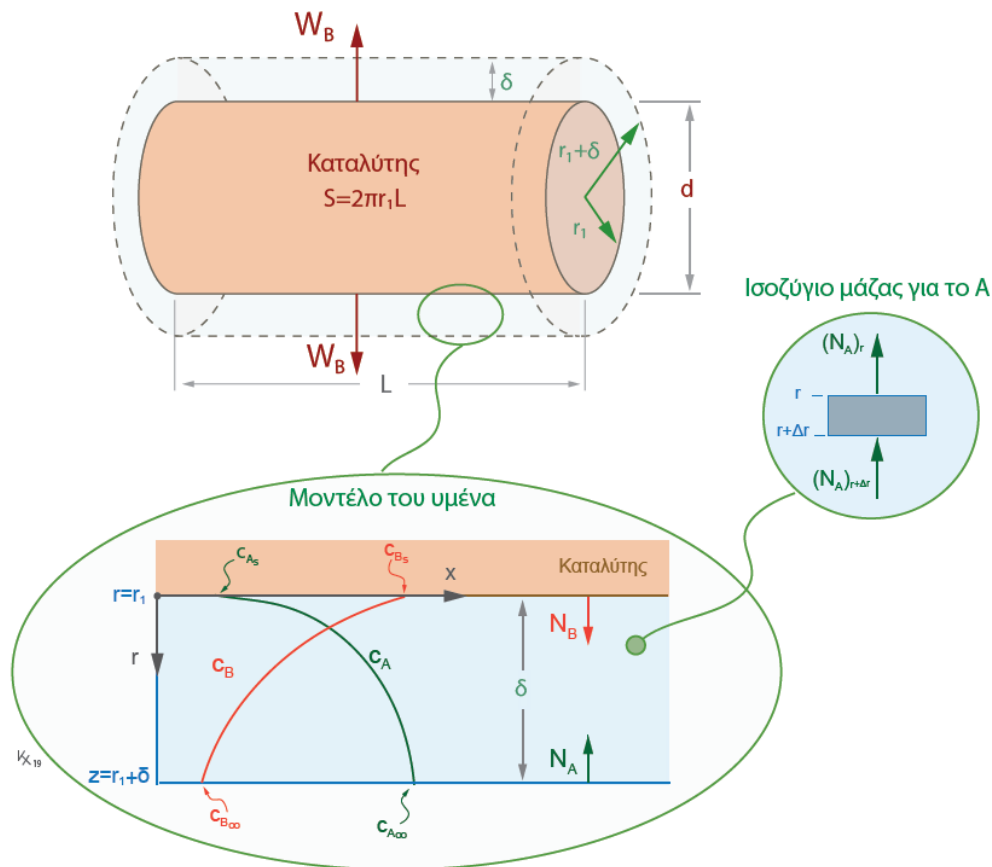
$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M = J_A^M + c_A (0) \\ J_A^M &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_A = J_A^M = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz}$$

$$\Rightarrow N_A \int_0^\delta dz = - \mathcal{D}_{AB} \int_{c_{A_\infty}}^{c_{A_s}} dc_A \Rightarrow N_A \delta = - \mathcal{D}_{AB} (c_{A_s} - c_{A_\infty})$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \quad (4.64)$$

Παράδειγμα 4.5

Στην επιφάνεια ενός κυλινδρικού καταλύτη με ακτίνα r_1 (βλέπε Σχήμα Π4.5) συμβαίνει η αντίδραση $A \rightarrow 3B$, ακαριαία και μη αντιστρεπτά. Το αντιδρών A διαχέεται προς την επιφάνεια του καταλύτη μέσω μιας στιβάδας διάχυσης με πάχος δ και το προϊόν B διαχέεται μακριά από την επιφάνεια του καταλύτη. Να βρεθεί η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του A . Θεωρείστε ότι στο $r=r_1$, $c_A=c_{A_s}=0$ και $c_B=c_{B_s}$, ενώ στο $r=r_1+\delta$, $c_A=c_{A_\infty}$ και $c_B=c_{B_\infty}$.



Σχήμα Π4.5: Σωματίδιο κυλινδρικού καταλύτη, μοντέλο του υμένα για τη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του καταλύτη και ισοζύγιο μάζας του A μέσα στον υμένα. Η ακτίνα του καταλύτη είναι r_1 , το μήκος του καταλύτη L , η κυλινδρική επιφάνεια $S=2\pi r_1 L$, το πάχος του υμένα δ και ο όγκος ελέγχου μεταξύ r_1 και $r_1+\delta$. Η συγκέντρωση των A και B στην επιφάνεια του καταλύτη είναι c_{A_s} και c_{B_s} , αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση των A και B έξω από τον υμένα είναι c_{A_∞} και c_{B_∞} , αντίστοιχα.

Λύση:

Θεωρούμε ότι κάθε καταλυτικό σωματίδιο περιβάλλεται από ένα ακίνητο λεπτό στρώμα αέριου, διαμέσου του οποίου διαχέεται το αντιδρών A για να μπορέσει να φτάσει την επιφάνεια του καταλύτη. Βάσει του μοντέλου του υμένα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα Π4.5, οι διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στον όγκο ελέγχου του συστήματος (μεταξύ r_1 και $r_1 + \delta$) είναι τρεις: (1) διάχυση του αντιδρώντος A στην επιφάνεια του καταλύτη, (2) καταλυτική αντίδραση και (3) διάχυση του προϊόντος B. Επίσης, οι οριακές συνθήκες είναι:

$$r = r_1: \quad c_A = c_{A_s} = 0, \quad c_B = c_{B_s} \quad (\text{Π1})$$

$$r = r_1 + \delta: \quad c_A = c_{A_\infty}, \quad c_B = c_{B_\infty} \quad (\text{Π2})$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, βάσει του Σχήματος Π4.5, το ισοζύγιο μάζας για το αντιδρών A δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} (N_A S)_{\text{εισροή}} - (N_A S)_{\text{εκροή}} + 0 &= 0 \\ \Rightarrow (N_A S)_{z_1} &= (N_A S)_{z_2} = \text{σταθερό} = N_A S \end{aligned}$$

όπου $S = 2\pi rL$ [L^2] είναι η επιφάνεια του όγκου ελέγχου διαμέσου της οποίας μεταφέρεται το συστατικό A. Επίσης, σταθερός είναι και ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t]:

$$W_A = N_A S = N_A (2\pi rL) = \text{σταθερό}$$

Επομένως, το γινόμενο rN_A είναι σταθερό για κάθε r ($N_A r = \text{σταθερό}, \forall r$). Βάσει των εξισώσεων (1.49), (4.3) και (4.62) για την ετερογενή μονόδρομη αντίδραση $A \rightarrow 3B$ προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M \\ J_A^M &= -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ u^M &= \frac{1}{c} \sum_{i=1}^k N_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A + N_B) \\ N_A &= -\frac{1}{3} N_B \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A - 3N_A)$$

$$\Rightarrow N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} - \frac{c_A}{c} 2N_A$$

Πολλαπλασιάζοντας με r_1 , αναγνωρίζοντας ότι το γινόμενο $r_1 N_A$ είναι μια σταθερά, χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας χρησιμοποιώντας όρια που επιβάλλουν οι οριακές συνθήκες (Π1) και (Π2), προκύπτει η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του A:

$$\Rightarrow r_1 N_A \left(1 + \frac{2c_A}{c} \right) = -r_1 \mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dr} \Rightarrow \underbrace{r_1 N_A}_{\text{σταθερά}} \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{r} = -\mathcal{D}_{AB} \int_0^{c_{A\infty}} \left[\frac{1}{1 + (2/c)c_A} \right] dc_A$$

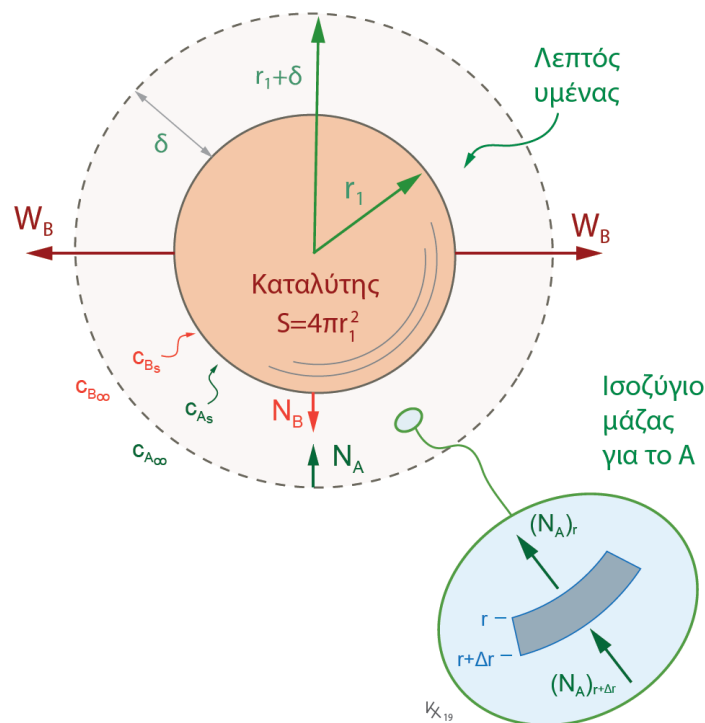
$$\Rightarrow (r_1 N_A) \ln(r) \Big|_{r_1}^{r_1+\delta} = -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_A}{c} \right] \Big|_0^{c_{A\infty}}$$

$$\Rightarrow (r_1 N_A) \ln \left(\frac{r_1 + \delta}{r_1} \right) = -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_{A\infty}}{c} \right]$$

$$\Rightarrow N_A = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{2r_1 \ln[(r_1 + \delta)/r_1]} \ln \left[1 + \frac{2c_{A\infty}}{c} \right] \quad \bullet$$

Παράδειγμα 4.6

Στην επιφάνεια ενός σφαιρικού καταλύτη με ακτίνα r_1 (βλέπε Σχήμα Π4.6) συμβαίνει η αντίδραση $A \rightarrow 3B$, ακαριαία και μη αντιστρεπτά. Το αντιδρών A διαχέεται προς την επιφάνεια του καταλύτη μέσω μιας στιβάδας διάχυσης με πάχος δ και το προϊόν B διαχέεται μακριά από την επιφάνεια του καταλύτη. Να βρεθεί η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του A . Θεωρείστε ότι στο $r=r_1$, $c_A=c_{As}=0$ και $c_B=c_{Bs}$, ενώ στο $r=r_1+\delta$, $c_A=c_{A\infty}$ και $c_B=c_{B\infty}$.



Σχήμα Π4.6: Σωματίδιο σφαιρικού καταλύτη, λεπτός υμένας και ισοζύγιο μάζας του A μέσα στον υμένα.

Λύση:

Οι οριακές συνθήκες για το καταλυτικό σύστημα είναι:

$$r = r_1: \quad c_A = c_{A_s} = 0, \quad c_B = c_{B_s} \quad (\Pi 1)$$

$$r = r_1 + \delta: \quad c_A = c_{A_\infty}, \quad c_B = c_{B_\infty} \quad (\Pi 2)$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, βάσει του Σχήματος Π4.6, το ισοζύγιο μάζας για το αντιδρών Α δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} (N_A S)_{\text{εισροή}} - (N_A S)_{\text{εκροή}} + 0 &= 0 \\ \Rightarrow (N_A S)_r &= (N_A S)_{r+\Delta r} = \text{σταθερό} = N_A S \end{aligned}$$

όπου $S=4\pi r^2$ [L^2] είναι η επιφάνεια του όγκου ελέγχου διαμέσου της οποίας μεταφέρεται το συστατικό Α. Επίσης, σταθερός είναι και ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t]:

$$W_A = N_A S = N_A (4\pi r^2) = \text{σταθερό}$$

Επομένως, το γινόμενο $r^2 N_A$ είναι σταθερό για κάθε r ($N_A r^2 = \text{σταθερό}, \forall r$). Βάσει των εξισώσεων (1.49), (4.3) και (4.62) για την ετερογενή μονόδρομη αντίδραση $A \rightarrow 3B$ προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M \\ J_A^M &= -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} \\ u^M &= \frac{1}{c} \sum_{i=1}^k N_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A + N_B) \\ N_A &= -\frac{1}{3} N_B \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} + \frac{c_A}{c} (N_A - 3N_A)$$

$$\Rightarrow N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dr} - \frac{c_A}{c} 2N_A$$

Πολλαπλασιάζοντας με r_1^2 , αναγνωρίζοντας ότι το γινόμενο $r_1^2 N_A$ είναι μια σταθερά, χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας χρησιμοποιώντας όρια που επιβάλλουν οι οριακές συνθήκες (Π1) και (Π2), προκύπτει η σχέση που περιγράφει το ρυθμό μεταφοράς του Α:

$$\begin{aligned} \Rightarrow r_1^2 N_A \left(1 + \frac{2c_A}{c} \right) &= -r_1^2 D_{AB} \frac{dc_A}{dr} \Rightarrow \underbrace{r_1^2 N_A}_{\text{σταθερά}} \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{r^2} = -D_{AB} \int_0^{c_{A_\infty}} \left[\frac{1}{1 + (2c_A/c)} \right] dc_A \\ \Rightarrow (r_1^2 N_A) \left(-\frac{1}{r} \right) \Big|_{r_1}^{r_1+\delta} &= -\frac{c}{2} D_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_A}{c} \right] \Big|_0^{c_{A_\infty}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow (r_1^2 N_A) \left(-\frac{1}{r_1 + \delta} + \frac{1}{r_1} \right) = -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_\infty}}{c} \right] \\
&\Rightarrow (r_1^2 N_A) \left[\frac{\delta}{r_1(r_1 + \delta)} \right] = -\frac{c}{2} \mathcal{D}_{AB} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_\infty}}{c} \right] \\
&\Rightarrow N_A = -\frac{c \mathcal{D}_{AB} r_1 (r_1 + \delta)}{2r_1^2 \delta} \ln \left[1 + \frac{2c_{A_\infty}}{c} \right] \quad .
\end{aligned}$$

4.8 Διάχυση με αργή ετερογενή αντίδραση

Επανεξετάζουμε την περίπτωση του καταλυτικού αντιδραστήρα που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.10, αλλά αντί για ακαριαία και μη αντιστρεπτή αντίδραση λαμβάνει χώρα μια πρώτης τάξης, ετερογενής αντίδραση η οποία έχει ρυθμό κατανάλωσης του Α:

$$r_A = -\lambda_1 c_A \quad (4.65)$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (ισορροπίας) ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού Α είναι σταθερός και ίσος με το ρυθμό με τον οποίο φτάνει το συστατικό Α με διάχυση στην επιφάνεια του καταλύτη:

$$N_A = -r_A \quad (4.66)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.65) και (4.66) και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.64) προκύπτει:

$$\begin{aligned}
&\left. \begin{aligned} c_{A_s} &= \frac{N_A}{\lambda_1} \\ N_A &= \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} \left(c_{A_\infty} - \frac{N_A}{\lambda_1} \right) \\
&\Rightarrow N_A \left(1 + \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\lambda_1 \delta} \right) = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} c_{A_\infty} \\
&\Rightarrow N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} \lambda_1}{\lambda_1 \delta + \mathcal{D}_{AB}} c_{A_\infty} \quad (4.67)
\end{aligned}$$

Αν η αντίδραση είναι γρήγορη σε σχέση με τη διάχυση ($\lambda_1 \gg \mathcal{D}_{AB}$), τότε η διεργασία ελέγχεται από τη διάχυση και η σχέση (4.67) για το ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων του Α τροποποιείται ως εξής:

$$N_A \cong \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\delta} c_{A_\infty} \quad (4.68)$$

Αν η αντίδραση είναι αργή σε σχέση με τη διάχυση ($\lambda_1 \ll \mathcal{D}_{AB}$), τότε η διεργασία ελέγχεται από την αντίδραση και η σχέση (4.67) για το ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων του A απλουστεύει ως εξής:

$$N_A \cong \lambda_1 c_{A_\infty} \quad (4.69)$$

Παράδειγμα 4.7

Στις επιφάνειες σωματιδίων καταλύτη με σχήμα κυλινδρικών ράβδων διαμέτρου d [L], πραγματοποιείται η αμφίδρομη αντίδραση:



με κινητική:

$$r_A = \lambda_r [B] - \lambda_f [A] \quad (\Pi 2)$$

όπου το αντιδρών A καθώς και το προϊόν B είναι αέρια και η διάχυσή τους γίνεται μέσω ακίνητου αερίου στρώματος πάχους δ . Να βρεθεί ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς του αερίου A, W_A [mol A/s]. Θεωρείστε ότι $P=1$ bar, $T=300$ °C, $L=1$ cm, $\mathcal{D}_{A,\mu\gamma} = \mathcal{D}_{B,\mu\gamma} = 2 \times 10^{-5}$ m²/s, $d=5$ mm, $\delta=1$ mm, $c_{A_\infty} = 0,2$ mol A/m³, $c_{B_\infty} = 0,02$ mol B/m³, $\lambda_f / \lambda_r = 5$, $\lambda_f = 0,1$ m/s.

Λύση:

Θεωρούμε ότι κάθε καταλυτικό σωματίδιο περιβάλλεται από ένα ακίνητο λεπτό στρώμα αερίου, διαμέσου του οποίου διαχέεται το αέριο A για να μπορέσει να φτάσει την επιφάνεια του καταλύτη. Οι οριακές συνθήκες είναι:

$$r = r_1 : \quad c_A = c_{A_s}, \quad c_B = c_{B_s} \quad (\Pi 3)$$

$$r = r_1 + \delta : \quad c_A = c_{A_\infty}, \quad c_B = c_{B_\infty} \quad (\Pi 4)$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] είναι σταθερός:

$$W_A = N_A S = \text{σταθερό} \quad (\Pi 5)$$

όπου $S=2\pi rL$ [L²] είναι η επιφάνεια του όγκου ελέγχου διαμέσου της οποίας μεταφέρεται το συστατικό A. Από τη στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (Π1) και βάσει της εξίσωσης (4.62) παρατηρούμε ότι υπάρχει ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση, δηλαδή ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων του A, είναι ίσος και σε αντίθετη κατεύθυνση από το ρυθμό μεταφοράς των γραμμομορίων του B ($N_A = -N_B$). Κατ' επέκταση, η μέση ταχύτητα του μίγματος είναι μηδέν, $u^M=0$. Επομένως, η σχέση για το ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων του A τροποποιείται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M + c_A u^M = J_A^M + c_A (0) \\ J_A^M &= -\mathcal{D}_{A,\mu\gamma} \frac{dc_A}{dr} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} N_A &= J_A^M = -\mathcal{D}_{A,\mu\gamma} \frac{dc_A}{dr} \\ W_A &= N_A S \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{S} &= -\mathcal{D}_{A,\mu\dot{\gamma}} \int_{c_{A_0}}^{c_{A_\infty}} dc_A \Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_1+\delta} \frac{dr}{2\pi r L} = -\mathcal{D}_{A,\mu\dot{\gamma}} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \\
\Rightarrow \frac{W_A}{2\pi L} \ln r \Big|_{r_1}^{r_1+\delta} &= -\mathcal{D}_{A,\mu\dot{\gamma}} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \\
\Rightarrow W_A &= \frac{-2\pi L}{\ln \left[\frac{r_1+\delta}{r_1} \right]} \mathcal{D}_{A,\mu\dot{\gamma}} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \quad (\text{Π6})
\end{aligned}$$

Βάσει του ορισμού του λογαριθμικού μέσου (4.29) για το S_{lm} , προκύπτει:

$$S_{lm} = \frac{S_2 - S_1}{\ln[S_2/S_1]} = \frac{2\pi(r_1+\delta)L - 2\pi r_1 L}{\ln[2\pi(r_1+\delta)L / 2\pi r_1 L]} = \frac{2\pi L \delta}{\ln[(r_1+\delta)/r_1]} \quad (\text{Π7})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π5) και (Π6) βρίσκεται:

$$W_A = -\frac{\mathcal{D}_{A,\mu\dot{\gamma}} S_{lm}}{\delta} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) \quad (\text{Π8})$$

Παρομοίως, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, αρχίζοντας με το ισοζύγιο μάζας για το προϊόν B και ακολουθώντας την ίδια βήματα προκύπτει:

$$W_B = +\frac{\mathcal{D}_{B,\mu\dot{\gamma}} S_{lm}}{\delta} (c_{B_s} - c_{B_\infty}) \quad (\text{Π9})$$

Σε μόνιμη κατάσταση ισχύει η σχέση:

$$-W_A = r_A S_1 = +W_B \quad (\text{Π10})$$

Αντικατάσταση των εξισώσεων (Π2), (Π8) και (Π9) στην (Π10) δίνει:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathcal{D}_{A,\mu\dot{\gamma}} S_{lm}}{\delta} (c_{A_\infty} - c_{A_s}) &= \{\lambda_r[B] - \lambda_f[A]\} S_1 = \frac{\mathcal{D}_{B,\mu\dot{\gamma}} S_{lm}}{\delta} (c_{B_s} - c_{B_\infty}) \\
\Rightarrow \frac{c_{A_\infty} - c_{A_s}}{R_A} &= \{\lambda_r[B] - \lambda_f[A]\} S_1 = \frac{c_{B_s} - c_{B_\infty}}{R_B} \quad (\text{Π11})
\end{aligned}$$

όπου

$$R_A = \frac{\delta}{\mathcal{D}_{A,\mu\dot{\gamma}} S_{lm}} \quad (\text{Π12})$$

$$R_B = \frac{\delta}{\mathcal{D}_{B,\mu\dot{\gamma}} S_{lm}} \quad (\Pi 13)$$

Λύνοντας την (Π11) ως προς c_{A_s} και c_{B_s} βρίσκονται οι σχέσεις:

$$c_{A_s} = - \left(\frac{c_{B_s} - c_{B_\infty}}{\lambda_f S_f R_B} \right) + \frac{\lambda_r}{\lambda_f} c_{B_s} \quad (\Pi 14)$$

$$c_{B_s} = \frac{c_{A_\infty} - c_{A_s}}{\lambda_r S_r R_A} + \frac{\lambda_f}{\lambda_r} c_{A_s} \quad (\Pi 15)$$

Αντικαθιστώντας την (Π15) στην (Π14) προκύπτει:

$$\begin{aligned} c_{A_s} &= \frac{-(c_{A_s} - c_{A_\infty})}{(\lambda_r S_r R_A)(\lambda_f S_f R_B)} - \frac{c_{A_s}}{\lambda_r S_r R_B} + \frac{c_{B_\infty}}{\lambda_f S_f R_B} + \frac{c_{A_\infty} - c_{A_s}}{\lambda_f S_f R_A} + c_{A_s} \\ \Rightarrow c_{A_s} \left[\frac{1}{\lambda_r S_r R_B} + \frac{1}{(\lambda_r S_r R_A)(\lambda_f S_f R_B)} + \frac{1}{\lambda_f S_f R_A} \right] &= \frac{c_{A_\infty}}{(\lambda_r S_r R_A)(\lambda_f S_f R_B)} + \frac{c_{B_\infty}}{\lambda_f S_f R_B} + \frac{c_{A_\infty}}{\lambda_f S_f R_A} \\ \Rightarrow c_{A_s} \left[\frac{1 + \lambda_f S_f R_A + \lambda_r S_r R_B}{(\lambda_r S_r R_A)(\lambda_f S_f R_B)} \right] &= \frac{c_{A_\infty}}{\lambda_f S_f R_A} \left[1 + \frac{1}{\lambda_r S_r R_B} \right] + \frac{c_{B_\infty}}{\lambda_f S_f R_B} = \frac{c_{A_\infty}}{\lambda_f S_f R_A} \left[\frac{1 + \lambda_r S_r R_B}{\lambda_r S_r R_B} \right] + \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_\infty}}{\lambda_r S_r R_B} \\ \Rightarrow c_{A_s} &= \frac{c_{A_\infty} (1 + \lambda_r S_r R_B)}{1 + \lambda_f S_f R_A + \lambda_r S_r R_B} + \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_\infty} (\lambda_f S_f R_A)}{1 + \lambda_f S_f R_A + \lambda_r S_r R_B} \left\{ \Rightarrow \right. \\ &\quad \left. W_A = - \frac{(c_{A_\infty} - c_{A_s})}{R_A} \right\} \\ \Rightarrow W_A &= - \frac{c_{A_\infty}}{R_A} \left[1 - \frac{1 + \lambda_r S_r R_B}{1 + \lambda_f S_f R_A + \lambda_r S_r R_B} \right] + \frac{1}{R_A} \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_\infty} (\lambda_f S_f R_A)}{1 + \lambda_f S_f R_A + \lambda_r S_r R_B} \\ \Rightarrow W_A &= - \frac{c_{A_\infty}}{R_A} \left[\frac{\lambda_f S_f R_A}{1 + \lambda_f S_f R_A + \lambda_r S_r R_B} \right] + \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_\infty}}{(1 / \lambda_f S_f) + R_A + (\lambda_r / \lambda_f) R_B} \\ \Rightarrow W_A &= \frac{(\lambda_r / \lambda_f) c_{B_\infty} - c_{A_\infty}}{(1 / \lambda_f S_f) + R_A + (\lambda_r / \lambda_f) R_B} \\ \Rightarrow W_A &= \frac{\lambda_r c_{B_\infty} - \lambda_f c_{A_\infty}}{(1 / S_f) + \lambda_f R_A + \lambda_r R_B} \quad (\Pi 16) \end{aligned}$$

Η αριθμητική τιμή του συνολικού ρυθμού μεταφοράς του αερίου A, W_A [mol A/s], μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις τιμές των παραμέτρων στην εξίσωση (Π16), ως εξής:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\lambda_f}{\lambda_r} = 5 \\ \lambda_f = 0,1 \frac{\text{m}}{\text{s}} \end{array} \right\} \Rightarrow \lambda_r = 0,02 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$S_1 = 2\pi r_1 L = 2\pi \left(\frac{5 \text{ mm}}{2} \times \frac{\text{m}}{1000 \text{ mm}} \right) \left(1 \text{ cm} \times \frac{\text{m}}{100 \text{ cm}} \right) = 1,57 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$S_{lm} = \frac{2\pi L \delta}{\ln \left[(r_1 + \delta) / r_1 \right]} = \frac{2\pi (0,01 \text{ m}) (0,001 \text{ m})}{\ln \left[\frac{0,005 / 2 + 0,001}{0,005 / 2} \right]} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$R_A = R_B = \frac{\delta}{\mathcal{D}_{A,\mu\gamma} S_{lm}} = \frac{0,001 \text{ m}}{(2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}) (1,87 \times 10^{-4} \text{ m}^2)} = 2,67 \times 10^5 \frac{\text{s}}{\text{m}^3}$$

$$W_A = \frac{\lambda_r c_{B_\infty} - \lambda_f c_{A_\infty}}{(1/S_1) + \lambda_f R_A + \lambda_r R_B} = \frac{(0,02 \text{ m/s}) (0,02 \text{ mol/m}^3) - (0,1 \text{ m/s}) (0,2 \text{ mol/m}^3)}{(1/1,57 \times 10^{-4} \text{ m}^2) + 2,67 \times 10^5 \text{ s/m}^3 (0,1 \text{ m/s} + 0,02 \text{ m/s})}$$

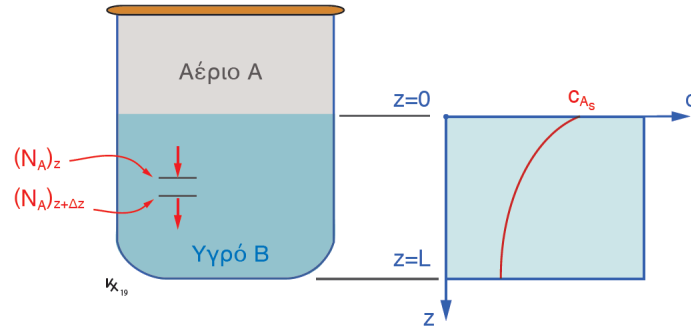
$$\Rightarrow W_A = -5,1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol A}}{\text{s}} \quad \bullet$$

Το αρνητικό πρόσημο σημαίνει ότι το αέριο A κινείται ακτινικά σε αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή προς τον καταλύτη.

4.9 Διάχυση με ομογενή χημική αντίδραση

Εξετάζουμε την περίπτωση όπου μέσα σε ένα δοχείο βρίσκεται ένα υγρό B, πάνω από το οποίο υπάρχει ένα αέριο A, το οποίο είναι διαλυτό στο B (βλέπε Σχήμα 4.13). Το αέριο A διαλύεται και διαχέεται στην υγρή φάση και ταυτόχρονα αντιδρά με το B βάσει της παρακάτω ομογενούς, μη αντιστρεπτής αντίδρασης:





Σχήμα 4.13: Δοχείο το οποίο περιέχει ένα υγρό B και ένα αέριο A. Το αέριο A διαχέεται στην υγρή φάση και αντιδρά με το υγρό B.

Το ισοζύγιο μάζας για το αέριο A σε ένα στοιχειώδη όγκο ελέγχου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης δίνει:

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

$$\Rightarrow S(N_A)_z - S(N_A)_{z+\Delta z} + R_A V = 0 \quad (4.71)$$

όπου $S [L^2]$ είναι η επιφάνεια του στοιχειώδους όγκου ελέγχου, $V=S\Delta z [L^3]$ είναι ο στοιχειώδης όγκος και $R_A [M/L^3t]$ είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού A, ο οποίος βάσει της γενικευμένη αντίδρασης (4.66) και θεωρώντας ότι το B βρίσκεται σε περίσσεια δίνεται από τη σχέση:

$$R_A = -\lambda_f[A][B] = -\lambda_1[A] = -\lambda_1 c_A \quad (4.72)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.71) και (4.72), παίρνοντας το όριο $\lim \Delta z \rightarrow 0$ και χρησιμοποιώντας τον νόμο του Fick για σταθερό συντελεστή $\mathcal{D}_{AB}$ προκύπτει:

$$\begin{aligned} -\Delta z \left[\frac{(N_A)_{z+\Delta z} - (N_A)_z}{\Delta z} \right] S - \lambda_1 c_A S \Delta z &= 0 \\ \Rightarrow \frac{dN_A}{dz} + \lambda_1 c_A &= 0 \\ N_A = J_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \left\{ \Rightarrow -\mathcal{D}_{AB} \frac{d^2 c_A}{dz^2} + \lambda_1 c_A = 0 \right.$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 c_A}{dz^2} - m^2 c_A = 0$$

$$\Rightarrow c_A = \Omega_1 e^{-mz} + \Omega_2 e^{+mz} \quad (4.73)$$

όπου Ω_1 και Ω_2 είναι σταθερές οι οποίες πρέπει να υπολογιστούν. Επίσης, και για μαθηματική διευκόλυνση ορίσθηκε η εξής μεταβλητή:

$$m = \left(\frac{\lambda_1}{\mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2} \quad (4.74)$$

Οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 βρίσκονται από τις ακόλουθες οριακές συνθήκες:

$$z=0: \quad c_A = c_{A_s} \quad (4.75)$$

$$z=L: \quad \frac{dc_A}{dz} = 0 \quad (4.76)$$

Η οριακή συνθήκη (4.75) υποδηλώνει ότι η συγκέντρωση του αέριου A στην επιφάνεια του υγρού B είναι σταθερή και ίση με c_{A_s} και η συνθήκη (4.76) ότι το αέριο A δεν διαχέεται διαμέσου του πυθμένα του δοχείου. Εφαρμόζοντας τις συνθήκες (4.75) και (4.76) στην (4.73) προκύπτουν οι σχέσεις:

$$c_{A_s} = \Omega_1 + \Omega_2 \quad (4.77)$$

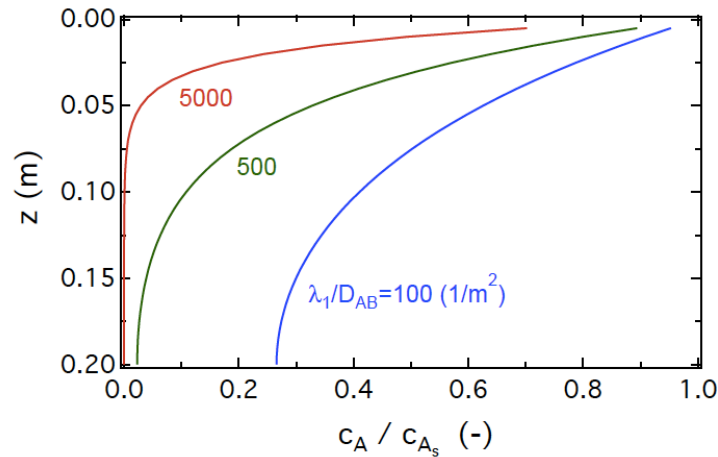
$$\begin{aligned} \left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=L} &= -m\Omega_1 e^{-mL} + m\Omega_2 e^{+mL} \Rightarrow 0 = -m\Omega_1 e^{-mL} + m\Omega_2 e^{+mL} \\ \Rightarrow \Omega_1 &= \Omega_2 \frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} \end{aligned} \quad (4.78)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.78) στην (4.77) προκύπτει η σταθερά Ω_2 :

$$\begin{aligned} c_{A_s} &= \Omega_2 \frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + \Omega_2 = \Omega_2 \left(\frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + 1 \right) \\ \Rightarrow \Omega_2 &= \frac{c_{A_s}}{\frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + 1} \end{aligned} \quad (4.79)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.79) στην (4.78) προκύπτει η σταθερά Ω_1 :

$$\Omega_1 = c_{A_s} \frac{\frac{e^{+mL}}{e^{-mL}}}{\frac{e^{+mL}}{e^{-mL}} + 1} \Rightarrow \Omega_1 = c_{A_s} \left(\frac{e^{+mL}}{e^{-mL} + e^{+mL}} \right) \quad (4.80)$$



Σχήμα 4.14: Συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (4.81) συναρτήσει του βάθους z [m] του υγρού B στο δοχείο για διάφορες τιμές του λόγου $\lambda_1 / \mathcal{D}_{AB}$ [$1/m^2$]. Εδώ $L=0.2$ m.

Έχοντας τις σταθερές Ω_1 και Ω_2 η αναλυτική λύση (4.73) διαμορφώνεται ως εξής:

$$c_A = c_{A_s} \left(\frac{e^{-mz} e^{+mL}}{e^{-mL} + e^{+mL}} \right) + c_{A_s} \left(\frac{e^{-mL} e^{+mz}}{e^{-mL} + e^{+mL}} \right) \left\{ \Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{e^{+m(L-z)}}{2 \cosh mL} + \frac{e^{-m(L-z)}}{2 \cosh mL} \right.$$

$$\left. \cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \right\} \Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{\cosh m(L-z)}{\cosh mL} \quad (4.81)$$

όπου το m ορίζεται από την εξίσωση (4.74). Η παραπάνω αναλυτική λύση περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης του A μέσα στην υγρή φάση συναρτήσει της συντεταγμένης z . Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (4.81) απεικονίζεται στο Σχήμα 4.14, όπου ξεκάθαρα φαίνεται ότι η συγκέντρωση του διαχεόμενου αερίου A μέσα στο υγρό B αυξάνει με την αύξηση του συντελεστή μοριακής διάχυσης ($\mathcal{D}_{AB}$) και με την ελάττωση του συντελεστή ρυθμού αντίδρασης (λ_1).

4.9.1 Μέση τιμή συγκέντρωσης

Η μέση τιμή, $\bar{c}_A$, της συγκέντρωσης του A στην υγρή φάση βρίσκεται ως εξής:

$$\frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} = \frac{\int_0^L \frac{c_A}{c_{A_s}} dz}{\int_0^L dz} = \frac{\int_0^L \frac{\cosh m(L-z)}{\cosh mL} dz}{L} \left\{ \int \cosh(a+bx) dx = \frac{1}{b} \sinh(a+bx) \right.$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} = \left(\frac{1}{L \cosh mL} \right) \left(\frac{1}{-m} \right) \sinh(mL - mz) \Big|_0^L$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} &= \frac{-1}{mL \cosh mL} \left[\underbrace{\sinh 0}_0 - \sinh mL \right] \\
 \Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} &= \frac{\sinh mL}{mL \cosh mL} \\
 \Rightarrow \frac{\bar{c}_A}{c_{A_s}} &= \frac{\tanh mL}{mL} \quad (4.82)
 \end{aligned}$$

4.9.2 Απλουστευμένο μοντέλο διεύθυνσης

Αν θεωρήσουμε ότι το βάθος του δοχείου είναι μεγάλο και η αντίδραση του διαχεόμενου αέριου A με το υγρό B είναι πολύ γρήγορη, η συγκέντρωση του διαχεόμενου αέριου A τείνει στο μηδέν ($c_A \rightarrow 0$) σε βάθος δ , δηλαδή πριν φτάσει τον πυθμένα του δοχείου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.15. Αυτή η προσέγγιση είναι ένα απλουστευμένο μοντέλο διεύθυνσης όπου η οριακή συνθήκη του προβλήματος (4.72) τροποποιείται ως εξής:

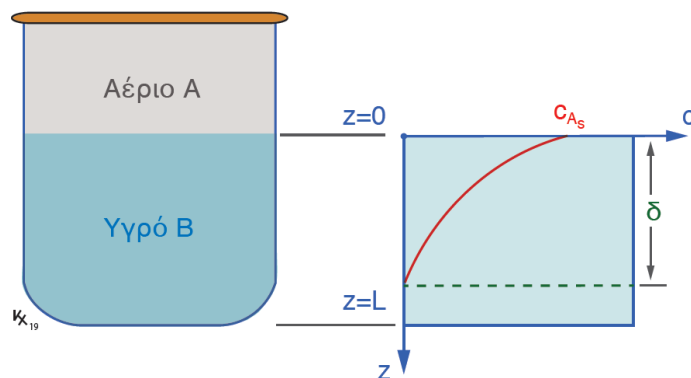
$$z=\delta: c_A = 0 \quad (4.83)$$

Επομένως, οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 στην εξίσωση (4.73) βρίσκονται από τις οριακές συνθήκες (4.75) και (4.83). Εφαρμόζοντας τη συνθήκη (4.83) στην (4.73) προκύπτει η σχέση:

$$0 = \Omega_1 e^{-m\delta} + \Omega_2 e^{+m\delta} \Rightarrow \Omega_1 = -\Omega_2 \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}} \quad (4.84)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.80) στην (4.73) προκύπτει η σταθερά Ω_2 :

$$c_{A_s} = \Omega_2 \left(1 - \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}} \right) \Rightarrow \Omega_2 = \frac{c_{A_s}}{1 - \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}}} \quad (4.85)$$



Σχήμα 4.15: Απεικόνιση απλουστευμένου μοντέλου διεύθυνσης για αέριο A το οποίο διαχέεται στην υγρή φάση και αντιδρά με το υγρό B.

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.85) στην (4.84) προκύπτει η σταθερά Ω_1 :

$$\Omega_1 = -c_{A_s} \frac{\frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}}}{1 - \frac{e^{+m\delta}}{e^{-m\delta}}} \Rightarrow \Omega_1 = c_{A_s} \left(\frac{-e^{+m\delta}}{e^{-m\delta} - e^{+m\delta}} \right) \quad (4.86)$$

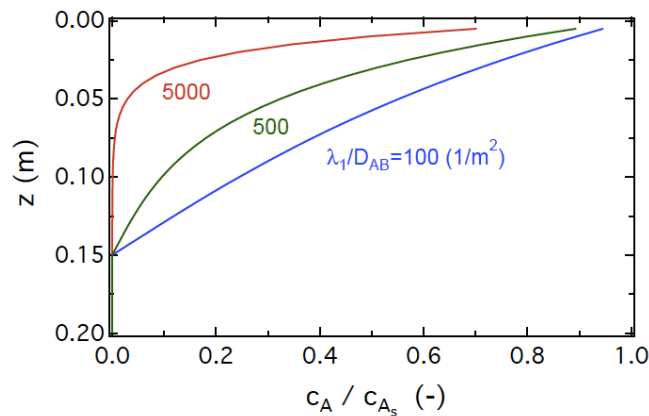
Έχοντας τις σταθερές Ω_1 και Ω_2 η αναλυτική λύση (4.73) διαμορφώνεται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} c_A = -c_{A_s} \frac{e^{-mz} e^{+m\delta}}{e^{-m\delta} - e^{+m\delta}} + c_{A_s} \frac{e^{+mz} e^{-m\delta}}{e^{-m\delta} - e^{+m\delta}} \\ \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{e^{+m(\delta-z)}}{2 \sinh m\delta} - \frac{e^{-m(\delta-z)}}{2 \sinh m\delta}$$

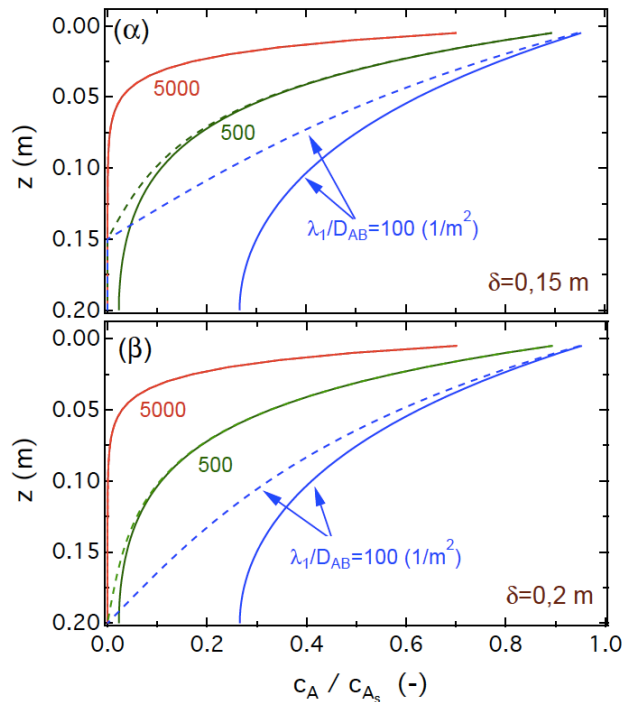
$$\Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{\sinh m(\delta-z)}{\sinh m\delta} \quad (4.87)$$

όπου το m ορίζεται από την εξίσωση (4.78). Η παραπάνω αναλυτική λύση περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης του διαχεόμενου αερίου A μέσα στο υγρό B συναρτήσει της συντεταγμένης z , βάσει του μοντέλου διεύθυνσης το οποίο θεωρεί ότι το μέγιστο βάθος διεύθυνσης του αερίου A είναι δ .

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης του απλουστευμένου μοντέλου διεύθυνσης (4.83) απεικονίζεται στο Σχήμα 4.16. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του διαχεόμενου αερίου A μέσα στο υγρό B αυξάνει με την αύξηση του συντελεστή μοριακής διάχυσης ($\mathcal{D}_{AB}$) και με την ελάττωση του συντελεστή ρυθμού αντίδρασης (λ_1) και τείνει στο μηδέν στο $z=\delta$. Επίσης, αν συγκριθούν οι δύο λύσεις (4.77) και (4.83), όπως στο Σχήμα 4.17, παρατηρούμε ότι οι δύο λύσεις συγκλίνουν καλύτερα όταν η αντίδραση του A με το B είναι γρήγορη (μεγάλο λ_1), ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι μικρός (μικρό $\mathcal{D}_{AB}$), η απόσταση από τη διεπιφάνεια είναι μικρή (μικρό z), και το βάθος διεύθυνσης είναι μεγάλο (μεγάλο δ).



Σχήμα 4.16: Συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (4.83) συναρτήσει του βάθους του υγρού B στο δοχείο για διάφορες τιμές του λόγου $\lambda_1 / \mathcal{D}_{AB}$ [$1/m^2$]. Εδώ $\delta=0.15$ m.



Σχήμα 4.17: Σύγκριση των αναλυτικών λύσεων (4.81) (συνεχείς καμπύλες) και (4.83) (διακεκομμένες καμπύλες), συναρτήσεως του βάθους z [m] του υγρού B στο δοχείο για διαφορετικές τιμές του λόγου $\lambda_1 / \mathcal{D}_{AB}$ [$1/m^2$] και: (α) $\delta=0.15$ m και (β) $\delta=0.2$ m.

Παράδειγμα 4.8

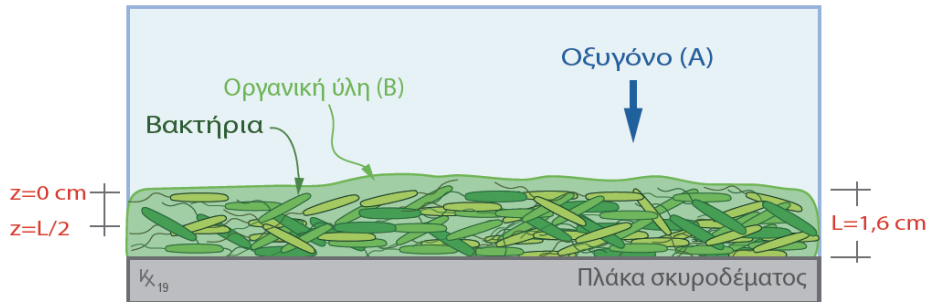
Ένα σύστημα επεξεργασίας στερεών αποβλήτων βασίζεται στην αρχή της αερό-βιας ζύμωσης για την αποσύνθεση οργανικής ύλης στα βασικά χημικά συστατικά της. Τα βακτήρια που βρίσκονται εντός της οργανικής ύλης χρησιμοποιούν οξυγόνο από την ατμόσφαιρα για τη διεργασία αποσύνθεσης. Θεωρείστε ότι ένα επίπεδο στρώμα οργανικής ύλης με πάχος $L=1,6$ cm έχει τοποθετηθεί πάνω σε μια πλάκα σκυροδέματος (αδιαπέραστο στρώμα). Το πάνω μέρος του στρώματος οργανικής ύλης είναι εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρικό αέρα, και διατηρείται μια σταθερή συγκέντρωση οξυγόνου, c_{A0} , στη διεπιφάνεια οργανικής ύλης-αέρος. Ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου (A) στην οργανική ύλη (B) είναι $\mathcal{D}_{AB}$ και ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου από τις βιοχημικές αντιδράσεις δίνεται από τη σχέση $R_A = -\lambda_1 c_A$. Να υπολογιστεί η τιμή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης c_A / c_{A0} στο ήμισυ του πάχους της οργανικής ύλης ($z=L/2$) αν ο λόγος $\lambda_1 / \mathcal{D}_{AB} = 400 \text{ m}^{-2}$.

Λύση:

Το συγκεκριμένο πρόβλημα που απεικονίζεται στο Σχήμα Π4.8 μαθηματικά είναι ένα πρόβλημα διάχυσης με ομογενή αντίδραση, για το οποίο γνωρίζουμε ότι η κατανομή της συγκέντρωσης οξυγόνου εντός της οργανικής ύλης περιγράφεται από τις σχέσεις (4.74) και (4.81):

$$\frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{\cosh m(L-z)}{\cosh mL}$$

$$m = \left(\frac{\lambda_1}{D_{AB}} \right)^{1/2} = \left(\frac{400}{\text{m}^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{400}{\text{m}^2} \right)^{1/2} = \frac{30}{\text{m}}$$



Σχήμα Π4.8: Διάχυση οξυγόνου σε οργανική ύλη που περιέχει βακτήρια τα οποία καταναλώνουν το οξυγόνο.

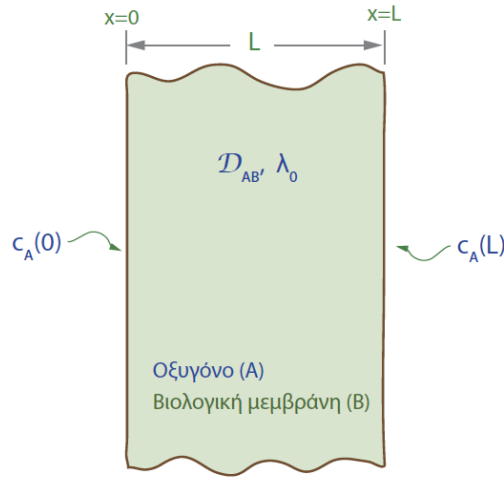
Επομένως η κανονικοποιημένη συγκέντρωση c_A/c_{A0} υπολογίζεται με $m=30 \text{ m}$, $L=0,016 \text{ m}$ και $z=0,008 \text{ m}$ ως εξής:

$$\frac{c_A}{c_{A_s}} = \frac{\cosh[(30/\text{m})(0,016-0,008)\text{m}]}{\cosh[(30/\text{m})(0,016 \text{ m})]} = \frac{\cosh[0,24]}{\cosh[0,48]} = \frac{1,029}{1,117}$$

$$\Rightarrow \frac{c_A}{c_{A_s}} = 0,921 \quad \bullet$$

Παράδειγμα 4.9

Το πρόβλημα της μεταφοράς οξυγόνου (είδος A) σε μια βιολογική μεμβράνη (είδος B) μπορεί να προσεγγιστεί θεωρώντας ότι η μεμβράνη είναι ένας επίπεδος τοίχος πάχους L , η γραμμομοριακή συγκέντρωση $c_A(0)$ του οξυγόνου στην εξωτερική επιφάνεια ($x=0$), διατηρείται σταθερή και η απορρόφηση του οξυγόνου από τη μεμβράνη μπορεί να θεωρηθεί ότι διατηρεί μια σταθερή συγκέντρωση $c_A(L)$ του οξυγόνου στην εσωτερική επιφάνεια ($x=L$) της μεμβράνης, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα Π4.9. Υπάρχει κατανάλωση οξυγόνου στη βιολογική μεμβράνη λόγω μεταβολικών διεργασιών, και η ομογενής αντίδραση είναι μηδενικής τάξης, με ρυθμό $r_A=-\lambda_0$. Να αναπτύξετε μια μαθηματική έκφραση για την κατανομή της συγκέντρωσης οξυγόνου στη μεμβράνη.



Σχήμα Π4.9: Μεταφορά οξυγόνου σε μια βιολογική μεμβράνη πάχους L .

Λύση:

Το ισοζύγιο μάζας για το οξυγόνο στη μεμβράνη είναι:

$$\left. \begin{aligned} (N_A)_{x=0} S - (N_A)_{x+\Delta x=L} S + r_A V &= 0 \\ r_A &= -\lambda_0 \\ V &= S \Delta x \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\Delta x \frac{[(N_A)_{x+\Delta x=L} - (N_A)_{x=0}] S}{\Delta x} - \lambda_0 (S \Delta x) = 0$$

Παίρνοντας το $\lim \Delta x \rightarrow 0$ δίνει τη διαφορική εξίσωση:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_A}{dx} + \lambda_0 &= 0 \\ N_A = J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dx} \end{aligned} \right\} \Rightarrow -D_{AB} \frac{d^2 c_A}{dx^2} + \lambda_0 = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 c_A}{dx^2} - \frac{\lambda_0}{D_{AB}} = 0 \Rightarrow \frac{dc_A}{dx} = \left(\frac{\lambda_0}{D_{AB}} \right) x + \Omega_1$$

$$\Rightarrow c_A = \left(\frac{\lambda_0}{2D_{AB}} \right) x^2 + \Omega_1 x + \Omega_2 \quad (\Pi 1)$$

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

$$x = 0: \quad c_A = c_A(0) \quad (\Pi 2)$$

$$x = L: \quad c_A = c_A(L) \quad (\Pi 3)$$

Εφαρμόζοντας τη οριακή συνθήκη (Π2) στην εξίσωση (Π1) βρίσκεται η σταθερά Ω_2 :

$$\Omega_2 = c_A(0) \quad (\Pi 4)$$

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

$$c_A(L) = \left(\frac{\lambda_0}{2\mathcal{D}_{AB}} \right) L^2 + \Omega_1 L + c_A(0)$$

$$\Rightarrow \Omega_1 = \frac{c_A(L) - c_A(0)}{L} - \frac{\lambda_0 L}{2\mathcal{D}_{AB}} \quad (\Pi 5)$$

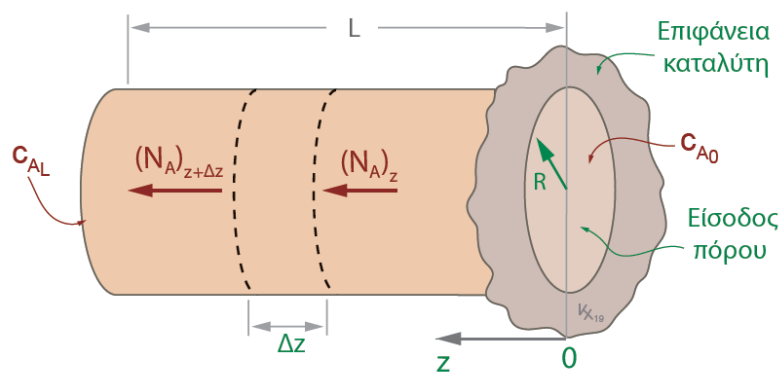
Αντικαθιστώντας τις σταθερές Ω_1 και Ω_2 στην εξίσωση (Π1) προκύπτει η σχέση που περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης οξυγόνου στη βιολογική μεμβράνη:

$$c_A(x) = \left(\frac{\lambda_0}{2\mathcal{D}_{AB}} \right) x^2 + \left[\frac{c_A(L) - c_A(0)}{L} - \frac{\lambda_0 L}{2\mathcal{D}_{AB}} \right] x + c_A(0)$$

$$\Rightarrow c_A(x) = \left(\frac{\lambda_0}{2\mathcal{D}_{AB}} \right) x(x-L) + \left[c_A(L) - c_A(0) \right] \frac{x}{L} + c_A(0) \quad \bullet$$

4.10 Διάχυση με χημική αντίδραση μέσα σε πορώδη καταλύτη

Εξετάζουμε την περίπτωση διάχυσης και αντίδρασης της οργανικής ένωσης A μέσα σε πορώδη καταλύτη, όπου ισχύουν οι εξής παραδοχές: (1) η καταλυτική αντίδραση είναι ετερογενής, (2) η αντίδραση που λαμβάνει χώρα ($A \rightarrow B$) είναι αντίδραση ισομερισμού, δηλαδή το A και το B έχουν ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικούς τρόπους που συνδέονται τα άτομα του άνθρακα μεταξύ τους (διαφορετικές ανθρακικές αλυσίδες), (3) οι πόροι του καταλύτη είναι στενοί κύλινδροι όπου διαχέεται η ένωση A και αντιδρά στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του πόρου, ακολουθώντας κινητική πρώτης τάξης ($-r_A = \lambda_1 c_A$, όπου r_A [M/L²t] είναι ο ρυθμός κατανάλωσης της ένωσης A για την ετερογενή αντίδραση και λ_1 [L] είναι ο συντελεστής του ρυθμού αντίδρασης), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18, και (4) η ένωση A είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη ακτινικά στον πόρο και η συγκέντρωσή του μεταβάλλεται μόνο κατά μήκος του πόρου.



Σχήμα 4.18: Κυλινδρικός πόρος καταλύτη με ακτίνα R [L], μήκος L [L] και σταθερή συγκέντρωση στην είσοδο του πόρου C_{A_0} .

Βάσει του Σχήματος 4.18, το ισοζύγιο μάζας για την ένωση A στο στοιχειώδη όγκο ελέγχου μέσα στο εσωτερικό του πόρου με ακτίνα R [L], περιφέρεια P [L] και επιφάνεια όγκου ελέγχου S [L²] διαμέσου της οποίας μεταφέρεται η ένωση A , για συνθήκες μόνιμης κατάστασης δίνεται από τη σχέση:

$$\left. \begin{aligned} (N_A S)_z - (N_A S)_{z+\Delta z} + (P\Delta z)r_A &= 0 \\ S &= \pi R^2 \\ P &= 2\pi R \\ -r_A &= \lambda_1 c_A \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \pi R^2 (N_A)_z - \pi R^2 (N_A)_{z+\Delta z} + (2\pi R\Delta z)(-\lambda_1 c_A) = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{R[(N_A)_{z+\Delta z} - (N_A)_z]}{\Delta z} - 2\lambda_1 c_A = 0$$

Στο όριο $\lim \Delta z \rightarrow 0$ η παραπάνω σχέση μετατρέπεται σε διαφορική εξίσωση η οποία έχει την παρακάτω λύση:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_A}{dz} + \frac{2}{R}\lambda_1 c_A &= 0 \\ N_A &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d}{dz} \left(-\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \right) + \frac{2}{R}\lambda_1 c_A = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{2\lambda_1}{R\mathcal{D}_{AB}} c_A = 0$$

$$\Rightarrow c_A = \Omega_1 e^{-mz} + \Omega_2 e^{+mz} \quad (4.88)$$

όπου Ω_1 και Ω_2 είναι σταθερές οι οποίες πρέπει να υπολογιστούν, και για μαθηματική διευκόλυνση ορίσθηκε η εξής μεταβλητή:

$$m = \left(\frac{2\lambda_1}{R\mathcal{D}_{AB}} \right)^{1/2} \quad (4.89)$$

Οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 βρίσκονται από τις ακόλουθες οριακές συνθήκες:

$$z=0: c_A = c_{A_0} \quad (4.90)$$

$$z=L: c_A = c_{A_L} \quad (4.91)$$

Η οριακή συνθήκη (4.90) υποδηλώνει ότι η συγκέντρωση της ένωσης A στην είσοδο του πόρου είναι σταθερή και ίση με c_{A_0} και η συνθήκη (4.91) ότι η συγκέντρωση της ένωσης A στην έξοδο του πόρου είναι σταθερή και ίση με c_{A_L} . Εφαρμόζοντας τις συνθήκες (4.90) και (4.91) στην (4.89) προκύπτουν οι σχέσεις:

$$c_{A_0} = \Omega_1 + \Omega_2 \quad (4.92)$$

$$c_{A_L} = \Omega_1 e^{-mL} + \Omega_2 e^{+mL} \quad (4.93)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.92) στην (4.93) προκύπτει:

$$\begin{aligned} c_{A_L} &= (c_{A_0} - \Omega_2) e^{-mL} + \Omega_2 e^{+mL} \Rightarrow \Omega_2 (e^{+mL} - e^{-mL}) = c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL} \\ \Rightarrow \Omega_2 &= \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \end{aligned} \quad (4.94)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.94) στην (4.92) προκύπτει η σταθερά Ω_1 :

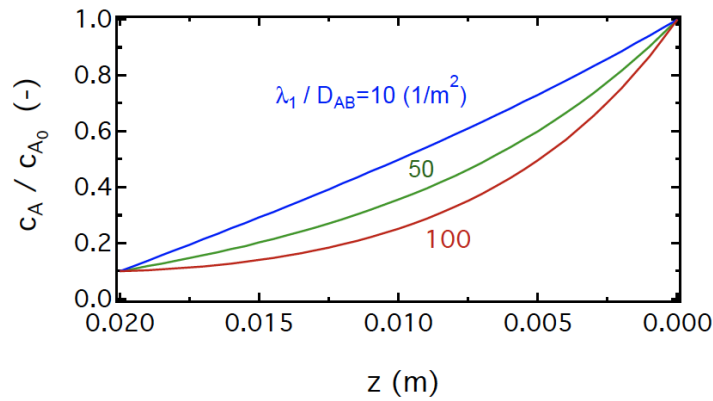
$$\Omega_1 = c_{A_0} - \frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \quad (4.95)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (4.94) και (4.95) στην (4.93) προκύπτει:

$$\begin{aligned} c_A &= c_{A_0} e^{-mz} - \left(\frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \right) e^{-mz} + \left(\frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{e^{+mL} - e^{-mL}} \right) e^{+mz} \\ &\quad \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \\ \Rightarrow c_A &= c_{A_0} e^{-mz} - \left(\frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{2 \sinh mL} \right) e^{-mz} + \left(\frac{c_{A_L} - c_{A_0} e^{-mL}}{2 \sinh mL} \right) e^{+mz} \\ \Rightarrow c_A &= c_{A_0} e^{-mz} \left(\frac{e^{mz} - e^{-mL}}{e^{mz} - e^{-mL}} \right) - \frac{c_{A_L} e^{-mz} - c_{A_0} e^{-m(L+z)}}{2 \sinh mL} + \frac{c_{A_L} e^{+mz} - c_{A_0} e^{-m(L-z)}}{2 \sinh mL} \\ \Rightarrow c_A &= c_{A_0} \left[\frac{e^{+m(L-z)} - \cancel{e^{-m(L-z)}} + \cancel{e^{-m(L-z)}} - e^{-m(L-z)}}{2 \sinh mL} \right] + c_{A_L} \left[\frac{e^{+mz} - e^{-mz}}{2 \sinh mL} \right] \\ \Rightarrow c_A &= c_{A_0} \left[\frac{\sinh m(L-z)}{\sinh mL} \right] + c_{A_L} \left[\frac{\sinh mz}{\sinh mL} \right] \end{aligned} \quad (4.96)$$

όπου το m δίνεται από την εξίσωση (4.89). Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης του συστατικού Α κατά μήκος του πόρου.

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης για διάχυση και αντίδραση συστατικού Α μέσα σε πορώδη καταλύτη (4.96) απεικονίζεται στο Σχήμα 4.19. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του διαχεόμενου συστατικού Α μέσα στον κυλινδρικό πόρο του καταλύτη αυξάνει με την αύξηση του συντελεστή μοριακής διάχυσης ($\mathcal{D}_{AB}$) και με την ελάττωση του συντελεστή ρυθμού αντίδρασης (λ_1) και ισούται με c_{A_L} / c_{A_0} στην έξοδο του πόρου ($z=L$).



Σχήμα 4.19: Συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (4.96) συναρτήσει του βάθους του πορώδη καταλύτη για διάφορες τιμές του λόγου $\lambda_1 / \mathcal{D}_{AB}$ [$1/m^2$] και σε όλες τις περιπτώσεις $R=0,01$ m, $L=0,02$ m και $c_{A_L} / c_{A_0}=0,1$.

Ο ρυθμός αντίδρασης, W_A , σε κάθε πόρο ισούται με το ρυθμό μεταφοράς, $N_A S$, του συστατικού A στο άνοιγμα του πόρου:

$$\left. \begin{aligned} W_A &= (N_A)_{z=0} S \\ N_A &= -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_A = -S \mathcal{D}_{AB} \left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=0} \quad (4.97)$$

Από την αναλυτική λύση (4.96) βρίσκεται η παράγωγος της συγκέντρωσης c_A ως προς το z και υπολογίζεται στο $z=0$ ως εξής:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dz} &= c_{A_0} \left[\frac{\cosh m(L-z)}{\sinh mL} \right] (-m) + c_{A_L} \left[\frac{\cosh mz}{\sinh mL} \right] (m) \\ \Rightarrow \left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=0} &= -mc_{A_0} \left(\frac{\cosh mL}{\sinh mL} \right) + \frac{mc_{A_L}}{\sinh mL} \end{aligned}$$

Αντικατάσταση της παραπάνω εξίσωσης στην (4.97) δίνει το ρυθμό αντίδρασης του συστατικού A:

$$W_A = \frac{mS\mathcal{D}_{AB}}{\sinh mL} (c_{A_0} \cosh mL - c_{A_L}) \quad (4.98)$$

όπου το m ορίζεται στην εξίσωση (4.89).

4.11 Ροή υγρού υμένα

Επειδή υπάρχουν πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα όπου μεταφορά μάζας διεξάγεται σε υγρούς υμένες, είναι απαραίτητο να μελετήσουμε πρώτα τη ροή υγρού υμένα (flow in a falling film). Εδώ εξετάζουμε την περίπτωση στρωτής, ιξώδους, μονοδιάστατης, πλήρως ανεπτυγμένης ροής υγρού σε κεκλιμένη επιφάνεια μήκους L [L] και

πλάτους W [L], με κλίση θ [°] ως προς το οριζόντιο επίπεδο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.20. Επίσης θεωρούμε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και ότι η επίδραση των άκρων είναι αμελητέα, δηλαδή το πάχος του υγρού υμένα δ [L] είναι πολύ μικρότερο των διαστάσεων L και W της κεκλιμένης επιφάνειας. Βάσει των παραδοχών αυτών είναι αυτονόητο ότι η ροή είναι μονοδιάστατη ($u_x = u_y = 0$) δηλαδή η μοναδική συνιστώσα της ταχύτητας του υγρού που δεν είναι μηδέν είναι στην κατεύθυνση z ($u_z \neq 0$) και προφανώς λόγω του ιξώδους το ρευστό δεν ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια του στερεού και η ταχύτητα είναι συνάρτηση της συντεταγμένης x :

$$u_x = 0, u_y = 0, u_z = u_z(x) \quad (4.99)$$

όπου u_x , u_y και u_z [L/t] είναι οι συνιστώσες της ταχύτητας του υγρού στις κατευθύνσεις x , y , και z , αντίστοιχα. Στην ελεύθερη επιφάνεια η πίεση είναι σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική. Μόνο η υδροστατική πίεση που ασκείται στην κατεύθυνση z μεταβάλλεται γραμμικά ως προς το βάθος του ρευστού υμένα:

$$P = P_z(x) \quad (4.100)$$

Επίσης επειδή $u_x = u_y = 0$, οι μόνες μη-μηδενικές συνιστώσες του τανυστή της διατμητικής τάσης είναι:

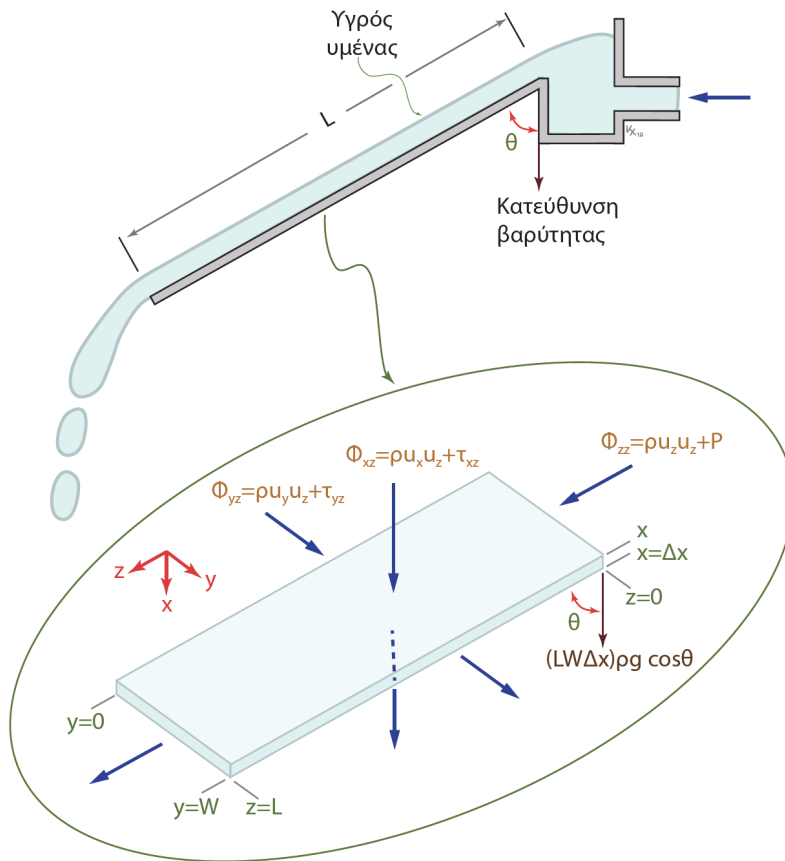
$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = \mu \left(\frac{du_z}{dx} + \frac{du_x}{dz} \right) = \mu \left(\frac{du_z}{dx} \right) \quad (4.101)$$

Το ισοζύγιο συνολικής ορμής, Φ [M·L/t], στην κατεύθυνση (διεύθυνση ροής) σε μόνιμη κατάσταση είναι:

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισροής} \\ \text{ορμής} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{ορμής} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{ορμής} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{ορμής} \end{array} \right] = 0 \\ & \Rightarrow LW \left[(\Phi_{xz})_x - (\Phi_{xz})_{x+\Delta x} \right] + W\Delta x \left[(\Phi_{zz})_{z=0} - (\Phi_{zz})_{z=L} \right] + (LW\Delta x) \rho g \cos \theta = 0 \end{aligned}$$

Θεωρούμε ότι η συνολική ορμή περιλαμβάνει και τις επιφανειακές δυνάμεις (διατμητική τάση και πίεση), ο ρυθμός παραγωγής ορμής περιλαμβάνει το άθροισμα των εσωτερικών δυνάμεων που δρουν στο στοιχειώδη όγκο ελεγχου (δύναμη της βαρύτητας). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ορμή που εισέρχεται στο $z=0$ είναι ίδια με αυτή που εξέρχεται στο $z=L$, γιατί η συνεισφορά του $P=P_z(x)$ είναι ίδια στο $z=0$ και στο $z=L$. Επομένως, διαιρώντας δια $LW\Delta x$ την παραπάνω εξίσωση και παίρνοντας το όριο $\lim \Delta z \rightarrow 0$ προκύπτει:

$$\begin{aligned} & \Rightarrow - \left[\frac{(\Phi_{xz})_{x+\Delta x} - (\Phi_{xz})_x}{\Delta x} \right] + \left[\frac{(\Phi_{zz})_{z=0} - (\Phi_{zz})_{z=L}}{L} \right] + \rho g \cos \theta = 0 \\ & \Rightarrow \frac{\partial \Phi_{xz}}{\partial x} = \rho g \cos \theta \quad (4.102) \end{aligned}$$



Σχήμα 4.20: Ροή υγρού υμένα σε κεκλιμένη επιφάνεια μήκους L [L] και πλάτους w [L], η οποία σχηματίζει γωνία θ ($^\circ$) με την κατεύθυνση της βαρύτητας. Επίσης απεικονίζονται οι συνιστώσες της συνολικής ορμής και το σύστημα συντεταγμένων ως προς το οποίο ανάγεται η κίνηση του ρευστού (τροποποιημένο σχήμα από τους Bird et al. 2002, p. 42).

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.20, η συνολική ορμή Φ_{xz} ορίζεται ως εξής (Bird et al. 2002, p. 36):

$$\Phi_{xz} = \rho u_x u_z + \tau_{xz} \quad (4.103)$$

και η πρώτη παράγωγος της Φ_{xz} ως προς τη συντεταγμένη x είναι:

$$\frac{\partial \Phi_{xz}}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} \quad (4.104)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.102) και (4.104) και ολοκληρώνοντας προκύπτει η σχέση για τη διατμητική τάση:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} &= \rho g \cos \theta \\ \Rightarrow \tau_{xz} &= (\rho g \cos \theta) x + \Omega_1 \end{aligned} \quad (4.105)$$

όπου η σταθερά Ω_1 βρίσκεται από την οριακή συνθήκη:

$$x = 0 : \tau_{xz} = 0 \quad (4.106)$$

Εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη (4.106) στην εξίσωση (4.105) προκύπτει ότι:

$$\Omega_1 = 0 \quad (4.107)$$

Αντικατάσταση της σταθεράς Ω_1 στην εξίσωση (4.105) και χρησιμοποίηση του ορισμού της διατμητικής τάσης οδηγεί στη παρακάτω σχέση για την ταχύτητα u_z :

$$\left. \begin{aligned} \tau_{xz} &= (\rho g \cos \theta) x \\ \tau_{xz} &= -\mu \frac{du_z}{dx} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{du_z}{dx} = -\frac{(\rho g \cos \theta) x}{\mu}$$

$$\Rightarrow u_z = -\frac{(\rho g \cos \theta) x^2}{2\mu} + \Omega_2 \quad (4.108)$$

Για να βρεθεί η σταθερά Ω_2 πρέπει να χρησιμοποιηθεί η οριακή συνθήκη που περιγράφει τη μη-ολίσθηση:

$$x = \delta : u_z = 0 \quad (4.109)$$

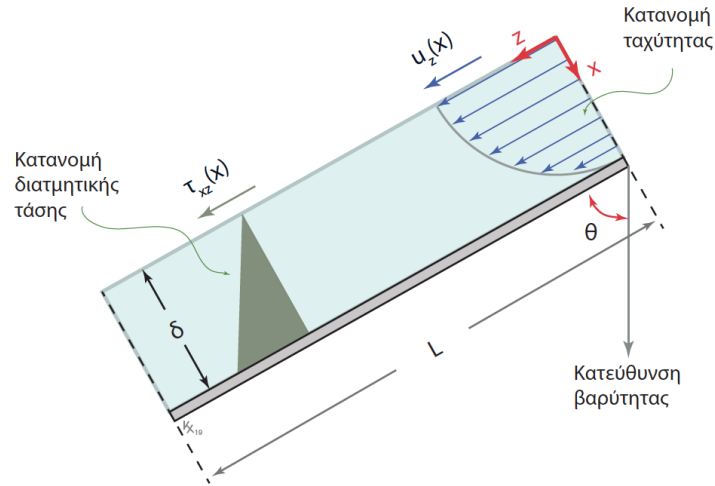
Εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη (4.109) στην εξίσωση (4.108) βρίσκεται η σταθερά Ω_2 :

$$\Omega_2 = \frac{(\rho g \cos \theta) \delta^2}{2\mu} \quad (4.110)$$

Αντικαθιστώντας τη σταθερά Ω_2 στην εξίσωση (4.108), η σχέση που περιγράφει την ταχύτητα u_z παίρνει τη μορφή:

$$u_z = \frac{\rho g \delta^2 \cos \theta}{2\mu} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \quad (4.111)$$

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την κατανομή της ταχύτητας u_z συναρτήσει της συντεταγμένης x . Η ταχύτητα u_z έχει μια παραβολική κατανομή και η διατμητική τάση μια γραμμική κατανομή όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.21.



Σχήμα 4.21: Παραβολική κατανομή ταχύτητας και γραμμική κατανομή της διατμητικής τάσης σε υγρό υμένα που ρέει επάνω σε κεκλιμένη επιφάνεια (τροποποιημένο σχήμα από τους Bird et al. 2002, p. 45).

4.11.1 Μέγιστη ταχύτητα

Βάσει του Σχήματος 4.20 είναι προφανές ότι η μέγιστη ταχύτητα του υγρού βρίσκεται στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα, δηλαδή στο $x=0$. Επομένως, η εξίσωση που δίνει τη μέγιστη ταχύτητα $u_{z,max}$ βρίσκεται από την εξίσωση (4.111) με $x=0$:

$$u_{z,max} = \frac{\rho g \delta^2 \cos \theta}{2\mu} \quad (4.112)$$

4.11.2 Μέση ταχύτητα

Η μέση ταχύτητα του υγρού υπολογίζεται με κλασικές μεθόδους ως εξής:

$$\bar{u}_z = \frac{\int_0^W \int_0^\delta u_z \, dx \, dy}{\int_0^W \int_0^\delta dx \, dy} = \frac{W \int_0^\delta u_z \, dx}{W \delta} = \int_0^\delta u_z \frac{dx}{\delta} \quad (4.113)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.111) και (4.113) και αλλάζοντας μεταβλητές ($x=x/\delta$, $dx=\delta \, d(x/\delta)$, $dx/\delta=d(x/\delta)$) προκύπτει:

$$\begin{aligned} \bar{u}_z &= \frac{\rho g \delta^2 \cos \theta}{2\mu} \int_0^1 \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] d \left(\frac{x}{\delta} \right) \\ \Rightarrow \bar{u}_z &= \frac{\rho g \delta^2 \cos \theta}{2\mu} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{x}{\delta} \right)^3 \right\} \Big|_0^1 \\ \Rightarrow \bar{u}_z &= \frac{\rho g \delta^2 \cos \theta}{2\mu} \left(1 - \frac{1}{3} \right) \\ \Rightarrow \bar{u}_z &= \frac{\rho g \delta^2 \cos \theta}{2\mu} \left(\frac{2}{3} \right) \end{aligned} \quad (4.114)$$

Η παραπάνω εξίσωση για τη μέση ταχύτητα σε συνδυασμό με τη μέγιστη ταχύτητα $u_{z,max}$ (4.112) παίρνει τη εξής μορφή:

$$\bar{u}_z = \frac{2}{3} u_{z,max} \quad (4.115)$$

4.11.3 Πάχος υγρού υμένα

Το πάχος του υγρού υμένα βρίσκεται συναρτήσει της μέσης ταχύτητας από την εξίσωση (4.114) ως εξής:

$$\delta = \left(\frac{3\mu\bar{u}_z}{\rho g \cos \theta} \right)^{1/2} \quad (4.116)$$

4.12 Μεταφορά μάζας με εξαναγκασμένη συναγωγή

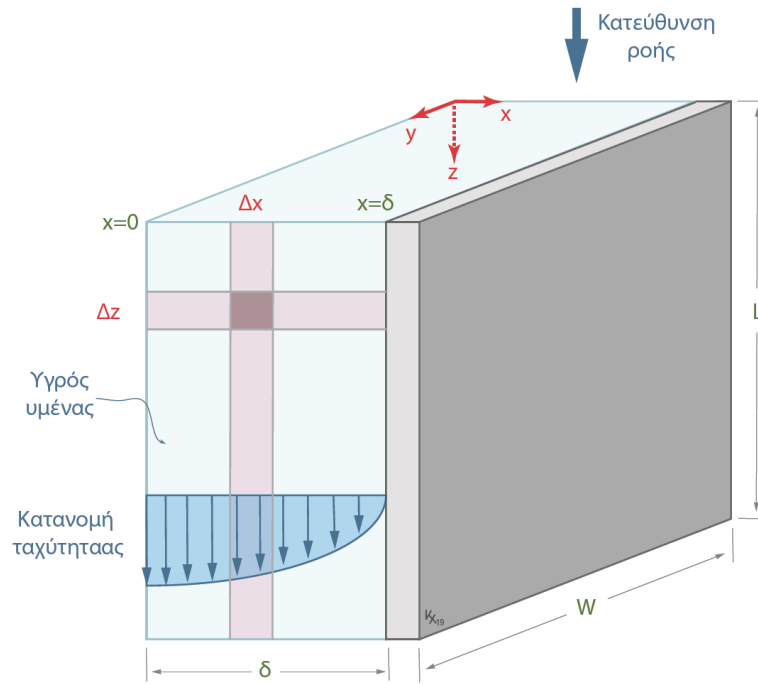
Ένα κλασικό παράδειγμα μεταφοράς μάζας με εξαναγκασμένη συναγωγή είναι η περίπτωση διάχυσης μιας ουσίας σε ένα ρέοντα υγρό υμένα. Θεωρούμε ότι ένα διαλυτό αέριο A απορροφάται από έναν υγρό υμένα B που πέφτει ρέοντας εφαπτομενικά σε μια κατακόρυφη πλάκα με μήκος L [L] και πλάτος W [L]. Ο υμένας έχει σταθερό πάχος, δ [L], κινείται (πέφτει) με στρωτή ροή και το πεδίο ταχυτήτων παραμένει ανεπηρέαστο από τη διάχυση. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.22, εξαιτίας της ροής και της παραβολικής κατανομής της ταχύτητας του υγρού υμένα η συγκέντρωση του A, c_A [M/L³], μέσα στον υγρό υμένα μεταβάλλεται με τις καρτεσιανές συντεταγμένες x και z . Επομένως, για το ισοζύγιο μάζας ο απαραίτητος στοιχειώδης όγκος ελέγχου προκύπτει από τη τομή δύο φετών πάχους Δx και Δz .

Το ισοζύγιο μάζας του A στον όγκο ελέγχου $\Delta x \Delta z W$ είναι:

$$W\Delta x \left(N_{A(z)} \right)_z - W\Delta x \left(N_{A(z)} \right)_{z+\Delta z} + W\Delta z \left(N_{A(x)} \right)_x - W\Delta z \left(N_{A(x)} \right)_{x+\Delta x} = 0$$

Διαιρώντας με $LW\Delta x$ την παραπάνω εξίσωση και παίρνοντας τα όρια $\lim \Delta x \rightarrow 0$ και $\lim \Delta z \rightarrow 0$ προκύπτει:

$$\frac{\partial N_{A(z)}}{\partial z} = \frac{\partial N_{A(x)}}{\partial x} \quad (4.117)$$



Σχήμα 4.22: Απορρόφηση αερίου Α σε ρέοντα υγρό υμένα επάνω σε κατακόρυφη πλάκα. Επίσης απεικονίζονται η παραβολική κατανομή ταχύτητας του υγρού υμένα και το σύστημα συντεταγμένων ως προς το οποίο ανάγεται η κίνηση του ρευστού.

Βάσει της θεωρίας διάχυσης χωρίς χημική αντίδραση από επιφάνεια σε καρτεσιανές συντεταγμένες γνωρίζουμε ότι οι εξισώσεις για τις γραμμομοριακές παροχές (4.4) στις κατευθύνσεις x και z για το συγκεκριμένο πρόβλημα γράφονται ως εξής:

$$N_{A(z)} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} + x_A [N_{A(z)} + N_{B(z)}] \approx c_A u_z(x) \quad (4.118)$$

$$N_{A(x)} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dx} + x_A [N_{A(x)} + N_{B(x)}] \approx -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dx} \quad (4.119)$$

Οι απλοποιήσεις στις εξισώσεις (4.118) και (4.119) προκύπτουν από το σκεπτικό ότι στη z -κατεύθυνση το Α κινείται κυρίως λόγω της ροής του υμένα και θεωρούμε τη διάχυση αμελητέα, ενώ στη x -κατεύθυνση το Α μεταφέρεται κυρίως λόγω διάχυσης και ότι η μεταφορά του Α εγκάρσια στον υγρό υμένα με συναγωγή είναι αμελητέα.

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (4.118) και (4.119) στην (4.117) προκύπτει:

$$u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (4.120)$$

Από τη θεωρία ροής υγρού υμένα γνωρίζουμε ότι:

$$u_z = u_{z,\max} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \quad (4.121)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.120) και (4.121) προκύπτει:

$$u_{z,\max} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \frac{\partial c_A}{\partial z} = \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (4.122)$$

Για το φυσικό πρόβλημα του Σχήματος 4.22, η επίλυση της παραπάνω μερικής διαφορικής εξίσωσης απαιτεί τις ακόλουθε οριακές συνθήκες:

$$z = 0: c_A = 0 \quad (4.123)$$

$$x = 0: c_A = c_{A_0} \quad (4.124)$$

$$x = \delta: \frac{\partial c_A}{\partial x} = 0 \quad (4.125)$$

Η οριακή συνθήκη (4.123) υποδηλώνει ότι στην είσοδο ροής ($z=0$) η συγκέντρωση του αερίου A στον υγρό υμένα είναι μηδενική. Η οριακή συνθήκη (4.124) υποδηλώνει ότι στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού υμένα η συγκέντρωση του αερίου A είναι σταθερή, c_{A_0} [M/L³], και ίση με τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση (συγκέντρωση κορεσμού). Η συνθήκη (4.124) περιγράφει ότι η πλάκα είναι αδιαπέραστη. Η αναλυτική λύση του μαθηματικού προβλήματος που ορίζεται από τις εξισώσεις (4.122)-(4.125) έχει βρεθεί από τους Johnstone and Pigford (1942) και είναι η εξής:

$$\frac{c_{A(L)}}{c_{A_0}} = 0,7857e^{-5,1213\Lambda} + 0,1001e^{-39,318\Lambda} + 0,03500e^{-105,64\Lambda} + 0,0181e^{-204,75\Lambda} \quad (4.126)$$

όπου $c_{A(L)}$ είναι η συγκέντρωση του A στον υγρό υμένα στην έξοδο ροής ($z=L$), και το αδιάστατο μέγεθος Λ [-] ορίζεται από τη σχέση:

$$\Lambda = \frac{\mathcal{D}_{AB} L}{\delta^2 u_{z,\max}} \quad (4.127)$$

Για την οριακή περίπτωση που ο λόγος $L/u_{z,\max}$ είναι μικρός ή αντίστοιχα θεωρώντας ότι το βάθος διείσδυσης του αερίου A είναι μικρό, δηλαδή το A φτάνει στην στερεά πλάκα ($x=\delta$) και στο μικρό βάθος διείσδυσης ο υγρός υμένας κινείται με σταθερή ταχύτητα $u_{z,\max}$, η μερική διαφορική εξίσωση (4.122) και οι οριακές συνθήκες (4.123)-(4.125) απλοποιούνται ως εξής:

$$u_{z,\max} \frac{\partial c_A}{\partial z} = \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (4.128)$$

$$z = 0: c_A = 0 \quad (4.129)$$

$$x = 0: c_A = c_{A_0} \quad (4.130)$$

$$x \rightarrow \infty: c_A = 0 \quad (4.131)$$

Η αναλυτική λύση του μαθηματικού προβλήματος που ορίζεται από τις εξισώσεις (4.128)-(4.131) βρίσκεται με μετασχηματισμούς Laplace ως προς το z και είναι η εξής:

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2} \left(\frac{u_{z,\max}}{\mathcal{D}_{AB} z} \right)^{1/2} \right] \quad (4.132)$$

όπου $\operatorname{erfc}(\cdot) = 1 - \operatorname{erf}(\cdot)$ είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος.

Γνωρίζοντας την κατανομή της συγκέντρωσης c_A , ο τοπικός ρυθμός μεταφοράς μάζας του A, N_A , στο ρέοντα υγρό υμένα ($x=0$) βρίσκεται συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.75), (4.119) και (4.132) ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} c_A &= c_{A_0} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2} \left(\frac{u_{z,\max}}{\mathcal{D}_{AB} z} \right)^{1/2} \right] \\ N_{A(x=0)} &\approx -\mathcal{D}_{AB} \left. \frac{dc_A}{dx} \right|_{x=0} \\ \frac{d}{dx} \operatorname{erfc}(u) &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp[-u^2] \frac{du}{dx} \end{aligned} \right\} \Rightarrow N_{A(x=0)} = \mathcal{D}_{AB} \frac{2c_{A_0}}{\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{x^2}{4} \left(\frac{u_{z,\max}}{\mathcal{D}_{AB} z} \right) \right] \times \left[\frac{1}{4} \left(\frac{u_{z,\max}}{\mathcal{D}_{AB} z} \right) \right]^{1/2}$$

$$\Rightarrow N_{A(x=0)} = c_{A_0} \left(\frac{\mathcal{D}_{AB} u_{z,\max}}{\pi z} \right)^{1/2} \quad (4.133)$$

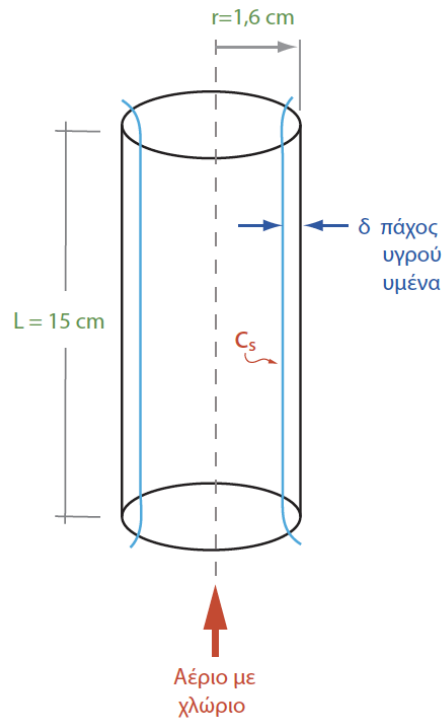
Βάσει της παραπάνω εξίσωσης, είναι προφανές ότι ο τοπικός ρυθμός μεταφοράς μάζας του A είναι συνάρτηση του z . Επομένως, ο ολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας, W_A , διαμέσου της διεπιφάνειας υγρού υμένα ($S=LW$) με μήκος L και πλάτος W στο $x=0$ δεν ισούται με το γινόμενο SN_A , όπως ορίζεται στην εξίσωση (4.3), αλλά βρίσκεται ολοκληρώνοντας την εξίσωση (4.133):

$$\begin{aligned} W_A &= \int_0^W \int_0^L N_{A(x=0)} dz dy = Wc_{A_0} \left(\frac{\mathcal{D}_{AB} u_{z,\max}}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{z}} dz \\ &\Rightarrow W_A = Wc_{A_0} \left(\frac{\mathcal{D}_{AB} u_{z,\max}}{\pi} \right)^{1/2} 2L^{1/2} \\ &\Rightarrow W_A = \underbrace{WL}_S c_{A_0} \left(\frac{4\mathcal{D}_{AB} u_{z,\max}}{\pi L} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.134)$$

Παράδειγμα 4.10

Χλώριο απορροφάται από ένα αέριο σε μια μικρή πειραματική συσκευή ρέοντα υγρού υμένα όπως φαίνεται στο Σχήμα Π4.8. Το ρέον υγρό είναι νερό και κινείται με μέση ταχύτητα $\bar{u}_z = 18 \text{ cm/s}$. Να βρεθεί ο ολικός ρυθμός απορρόφησης του χλωρίου σε mol/hr αν ο συντελεστής διάχυσης είναι $\mathcal{D}_{\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, το κλάσμα μάζας του χλωρίου στην επιφάνεια του υδατίνου υμένα στους 16°C είναι $\omega_s = 0,00823 \text{ g}$

$\text{Cl}_2/\text{g H}_2\text{O}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=0,998 \text{ g/cm}^3$ και $(\text{M.B.})_{\text{Cl}_2}=70,91 \text{ g/mol}$. Θεωρήστε ότι στην επιφάνεια του υδάτινου υμένα το χλώριο βρίσκεται σε συγκέντρωση κορεσμού και παραβλέψτε την πιθανή χημική αντίδραση του χλωρίου με το νερό.



Σχήμα Π4.10: Ροή πύπτοντα λεπτού υμένα νερού σε κύλινδρο με εσωτερική ακτίνα $r=1,6 \text{ cm}$ και μήκος $L=15 \text{ cm}$, με ταυτόχρονη ανοδική ροή αερίου που περιέχει χλώριο (Τροποποιημένο σχήμα από τους Bird et al. 2002, p. 569).

Λύση:

Γνωρίζουμε από τις εξισώσεις (4.115) και (4.134) ότι ο ολικός ρυθμός απορρόφησης (μεταφοράς μάζας) του χλωρίου διαμέσου της διεπιφάνειας του υγρού υμένα δίνεται από τη σχέση:

$$\left. \begin{aligned} W_{\text{Cl}_2} &= Sc_s \left(\frac{4\mathcal{D}_{AB} u_{z,\max}}{\pi L} \right)^{1/2} \\ S &= 2\pi r L \\ \bar{u}_z &= \frac{2}{3} u_{z,\max} \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_{\text{Cl}_2} = 2\pi r L c_s \left(\frac{6\mathcal{D}_{AB} \bar{u}_z}{\pi L} \right)^{1/2} \quad (\text{Π1})$$

Αν η συγκέντρωση του χλωρίου στην επιφάνεια του υδάτινου υμένα είναι ίση με τη συγκέντρωση κορεσμού, τότε:

$$c_s = \omega_s \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{MB}_{\text{Cl}_2}} \Rightarrow c_s = \left(0,00823 \frac{\text{g Cl}_2}{\text{g H}_2\text{O}} \right) \frac{0,998 \text{ g H}_2\text{O}/\text{cm}^3}{70,91 \text{ g Cl}_2/\text{mol}} = 1,16 \times 10^{-4} \frac{\text{mol Cl}_2}{\text{cm}^3} \quad (\text{Π2})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π1) και (Π2) και αντικαθιστώντας τις τιμές των παραμέτρων υπολογίζεται ο ολικός ρυθμός απορρόφησης του χλωρίου:

$$\Rightarrow W_{\text{Cl}_2} = 2\pi(1,6 \text{ cm})(15 \text{ cm}) \left(1,16 \times 10^{-4} \frac{\text{mol Cl}_2}{\text{cm}^3} \right) \left[\frac{6 \left(1,26 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) 18 \frac{\text{cm}}{\text{s}}}{\pi(15 \text{ cm})} \right]^{1/2}$$

$$\Rightarrow W_{\text{Cl}_2} = \left(9,40 \times 10^{-5} \frac{\text{mol Cl}_2}{\text{s}} \right) \left(3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \right)$$

$$\Rightarrow W_{\text{Cl}_2} = 0,34 \frac{\text{mol Cl}_2}{\text{h}} \quad \bullet$$
