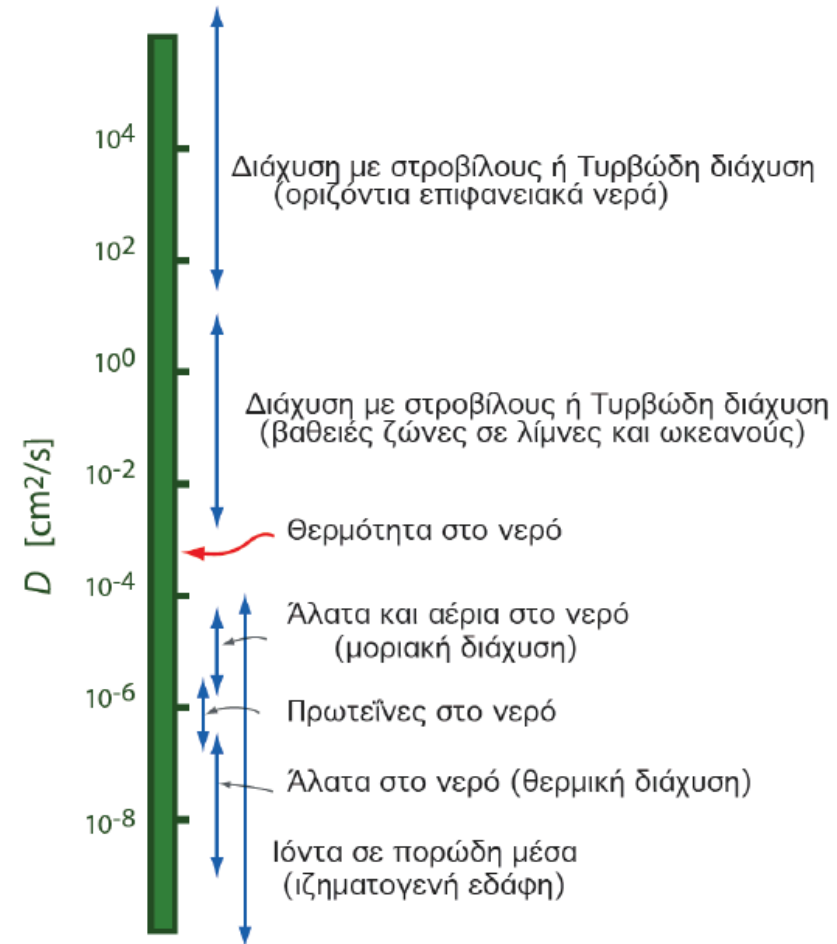


ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΑΖΑΣ

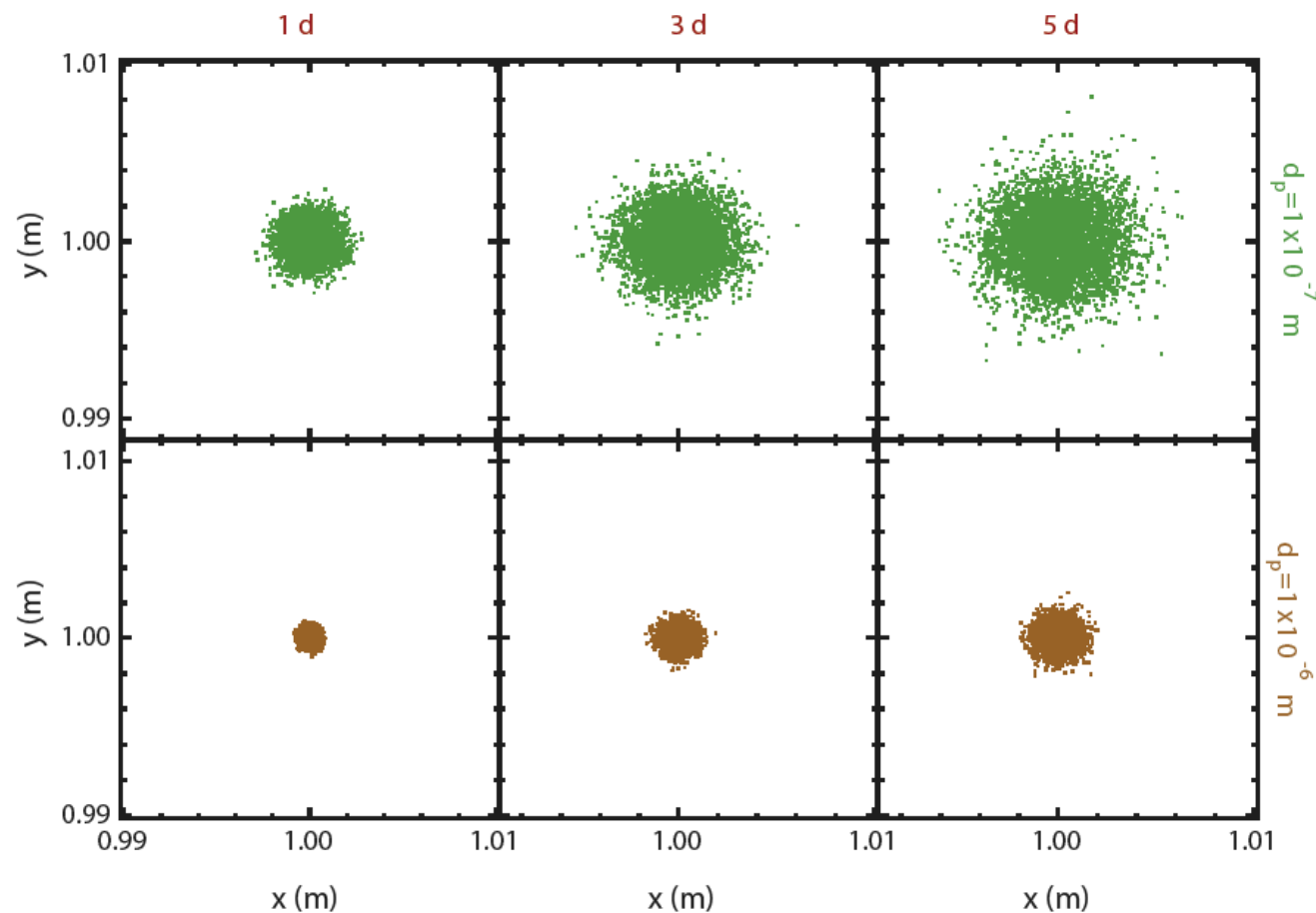
Μάθημα 3

Διάχυση σε Υγρά

Η διεργασία διάχυσης σε υγρά είναι πιο πολύπλοκη συγκριτικά με τα αέρια και παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τη σύσταση των υγρών. Οι συντελεστές διάχυσης γενικά είναι χαμηλότεροι στα υγρά παρά στα αέρια. Επίσης, λόγω της πολυπλοκότητας της διεργασίας της διάχυσης, οι συντελεστές μοριακής διάχυσης σε υγρά συνήθως προσδιορίζονται πειραματικά.



Σχήμα 3.5: Συντελεστές μοριακής διάχυσης σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα



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

Θεωρητική προσέγγιση

Η εξίσωση Stokes-Einstein εξάγεται χρησιμοποιώντας τη σχέση του Stokes που δίνει την οπισθέλκουσα δύναμη για ένα μικρό σφαιρικό σωματίδιο :

$$F_D = 3\pi\mu_w d_p v$$

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

$$v = \frac{\bar{x}}{t}$$

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

$$k_B T = F_D \bar{x}$$

Αντικαθιστώντας την οπισθέλκουσα δύναμη δίνει:

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

Συνδυάζοντας την εξίσωση για την ταχύτητα με την παραπάνω σχέση προκύπτει η επιθυμητή εξίσωση Stokes-Einstein:

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

Παράδειγμα 3.5

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

Λύση:

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

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

Παράδειγμα 3.6

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

Λύση:

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

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

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

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

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

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

Ημιεμπειρικές Σχέσεις

(1) Σχέση Wilke-Chang:

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

όπου ψ_B είναι μια παράμετρος που χαρακτηρίζει την τάση του διαλύτη B να δημιουργεί συσσωματώματα, μ_B το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (διαλύτη B) σε μονάδες centipoise (1 poise = 0,1 N·s/m²), T η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς K, (M.B.)_B το μοριακό βάρος του B και $V_A = (\text{M.B.})_A / \rho_A$ ο μοριακός όγκος του A στο κανονικό σημείο βρασμού σε μονάδες cm³/mol.

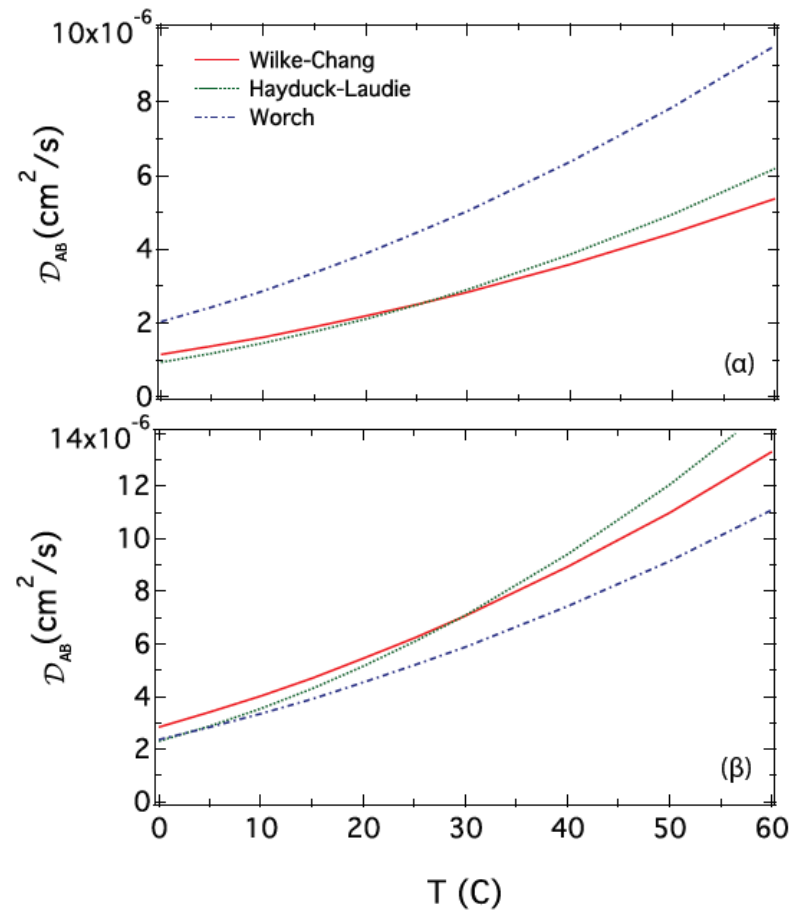
(2) Σχέση Hayduk-Laudie:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{13,26 \times 10^{-5}}{\mu_B^{1,4} V_A^{0,589}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$$

(3) Σχέση Worch:

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

όπου (M.B.)_A το μοριακό βάρος του A.



Σχήμα 3.7: Τρεις διαφορετικοί συντελεστές μοριακής διάχυσης για τους ιχνηθέτες (α) κόκκινο χρώμα ζαχαροπλαστικής (azorubine ή carmoisine food color) με $(M.B.)_A = 502,44$ g/mol και $\rho_A = 0,45$ g/cm³ και (β) ουρανίνη (uranine) με $(M.B.)_A = 376,28$ g/mol και $\rho_A = 1,53$ g/cm³ σε νερό συναρτήσει της θερμοκρασίας T . Οι τιμές του μ_w σε διάφορες θερμοκρασίες βρίσκονται στον Πίνακα 2.2.

Παράδειγμα 3.7

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

Λύση:

Για την εμπειρική σχέση Wilke-Chang:

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

όπου το διαχεόμενο A είναι το οξικό οξύ (CH₃COOH) και ο διαλύτης B το νερό (H₂O) γνωρίζουμε ότι $\psi_B = \psi_{H_2O} = 2,6$ και από τον Πίνακα 2.2 βρίσκουμε ότι το δυναμικό ιξώδες του νερού στους 15 °C είναι $\mu_w = 1,139 \times 10^{-3}$ N·s/m². Επομένως, το δυναμικό ιξώδες σε cp (centipoise) είναι:

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

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

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

και του οξικού οξέος:

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

Ο μοριακός όγκος του CH₃COOH είναι:

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

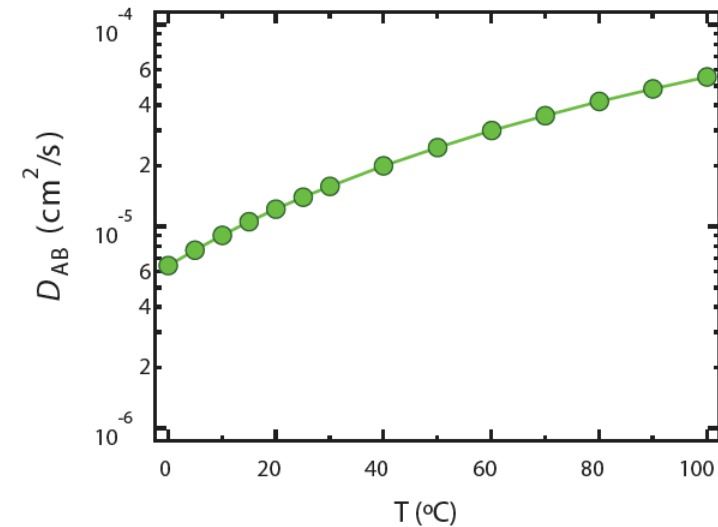
Επομένως, ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται ως εξής:

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(2,6 \times 18,0152)^{1/2} (273,15 + 15)}{(1,139)(64,0901)^{0,6}}$$
$$\Rightarrow D_{AB} = 1,06 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \quad .$$

Επίδραση θερμοκρασίας στο συντελεστή διάχυσης

Όπως και στα αέρια έτσι και στα υγρά, ο συντελεστής διάχυσης έχει την τάση να αυξάνει με τη θερμοκρασία. Από την εμπειρική σχέση Wilke-Chang παρατηρούμε ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι ανάλογος του λόγου T/μ_B , όπου μ_B είναι το δυναμικό ιξώδες του ρευστού (διαλύτης Β).

$$\frac{(\mathcal{D}_{AB})_{T_2}}{(\mathcal{D}_{AB})_{T_1}} = \frac{T_2/(\mu_B)_{T_2}}{T_1/(\mu_B)_{T_1}}$$



Σχήμα 3.8: Συμπεριφορά του συντελεστή διάχυσης του οξικού οξέος, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Παράδειγμα 3.8

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

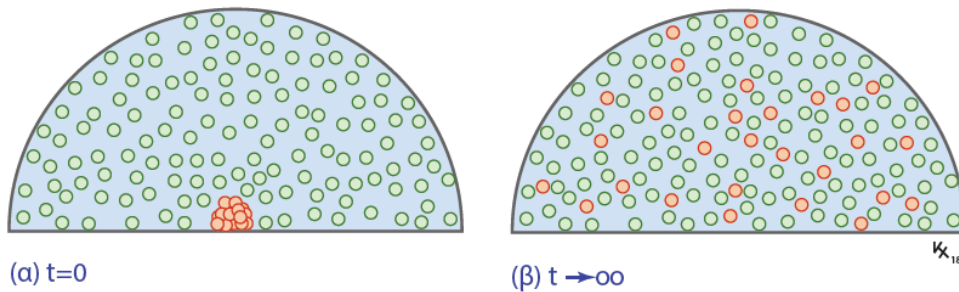
Λύση:

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

$$\begin{aligned}\frac{(D_{AB})_{T_2}}{(D_{AB})_{T_1}} &= \frac{T_2/(\mu_B)_{T_2}}{T_1/(\mu_B)_{T_1}} \Rightarrow (D_{AB})_{T_2} = (D_{AB})_{T_1} \left[\frac{T_2/(\mu_B)_{T_2}}{T_1/(\mu_B)_{T_1}} \right] \\ \Rightarrow (D_{AB})_{T_2} &= \left(20,6 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \left[\frac{353,15\text{K}/0,354 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2)}{298,15\text{K}/0,890 \times 10^{-3} (\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2)} \right] \\ \Rightarrow (D_{AB})_{T_2} &= 6,1 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad .\end{aligned}$$

Συντελεστής διάχυσης σε δυαδικά διαλύματα

Για δυαδικά διαλύματα όπου ένα συστατικό A διαχέεται σε συστατικό B, ο συντελεστής διάχυσης μεταβάλλεται ανάλογα με τη σύσταση σε A και B του υγρού διαλύματος. Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη συγκέντρωση δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί θεωρητικά, αλλά συνήθως υπολογίζεται με εμπειρικές σχέσεις.



Σχήμα 3.9: Διάχυση συστατικού A (κόκκινοι κύκλοι) σε συστατικό B (πράσινοι κύκλοι) για δύο διαφορετικές χρονικές στιγμές: (α) αρχικά και (β) αρκετά αργότερα.

Διάφορες εμπειρικές σχέσεις

$$\mathcal{D}_{AB}^* = \mathcal{D}_{BA} x_A + \mathcal{D}_{AB} x_B$$

όπου x_A το γραμμομοριακό κλάσμα της διαχεόμενης ουσίας, $\mathcal{D}_{AB}$ είναι ο διμερής συντελεστής διάχυσης του A σε πολύ μικρή συγκέντρωση (άπειρη αραίωση) σε διαλύτη B, και $\mathcal{D}_{BA}$ ο διμερής συντελεστής διάχυσης του B σε πολύ μικρή συγκέντρωση σε διαλύτη A.

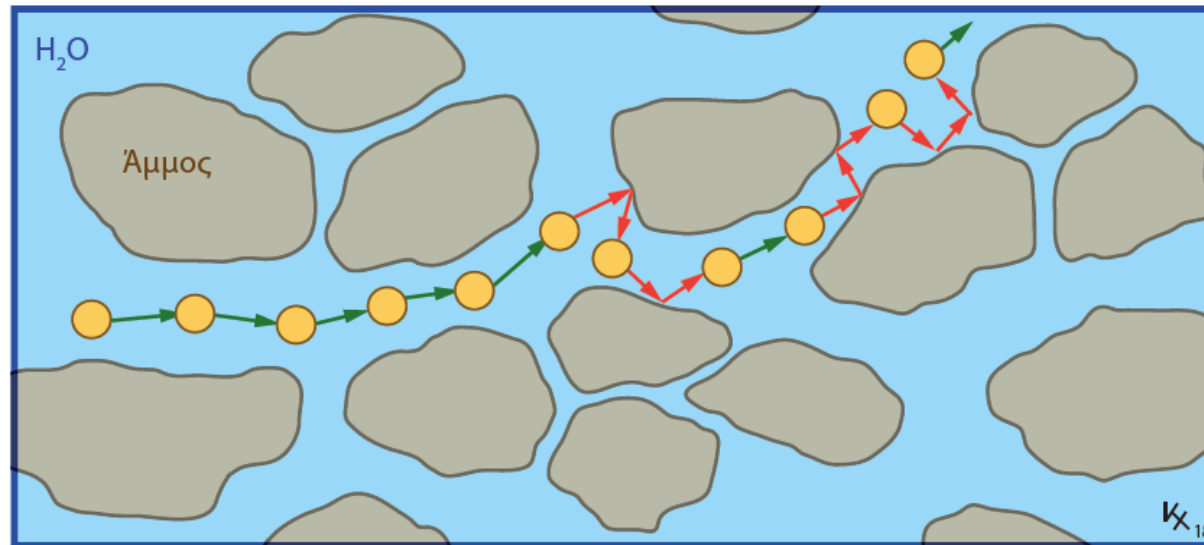
$$\mathcal{D}_{AB}^* = (\mathcal{D}_{BA})^{x_A} (\mathcal{D}_{AB})^{x_B}$$

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

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

Διάχυση σε πορώδες στερεό

Σε πορώδη μέσα η διαδικασία της διάχυσης δεν προοδεύει τόσο γρήγορα όσο στο νερό οι διαλυμένες στο νερό ουσίες ή τα αιωρούμενα στερεά ακολουθούν μακρύτερες πορείες (γραμμές ροής) καθώς μετακινούνται ολόγυρα από τους κόκκους άμμου (πληρωτικό υλικό). Επιπλέον, η μοριακή διάχυση υφίσταται μόνο μέσα στα διάκενα (πόρους).



Σχήμα 3.10: Διάχυση σε πορώδες στερεό όπου μερικές κινήσεις ενός αιωρούμενου σωματιδίου (κόκκινα βελάκια) περιορίζονται από την ύπαρξη του στερεού σκελετού.

Δαιδαλώδες των πόρων (tortuosity)

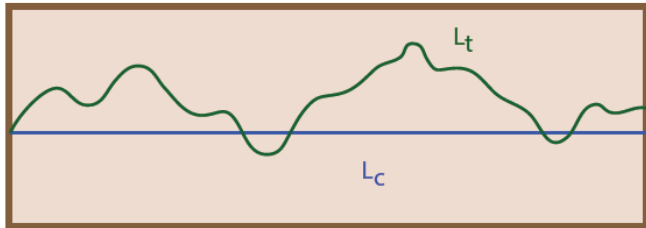
Ο αποτελεσματικός (πραγματικός) συντελεστής μοριακής διάχυσης εκφράζει τη μοριακή διάχυση σε ένα πορώδες μέσο και δίνεται από τη σχέση:

$$\mathcal{D}_{AB,e} = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{\tau}$$

όπου τ [-] είναι το δαιδαλώδες των πόρων (tortuosity):

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

όπου L_t είναι το πραγματικό μήκος της γραμμής ροής και L_c το χαρακτηριστικό μήκος.



Σχήμα 3.11: Χαρακτηριστικό μήκος πορώδους, L_c , και πραγματικό μήκος γραμμής ροής, L_t .

Εμπειρικό μοντέλο για το δαιδαλώδες των πόρων

$$\tau = \theta^{1-\alpha} \approx \frac{1}{\sqrt{\theta}}$$

όπου θ [-] είναι το πορώδες και $\alpha \approx 1.5$ [-] ο αδιάστατος εκθέτης Bruggeman.

Ο νόμος του Fick για διάχυση σε πορώδη στερεά

$$J_A = -\theta \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

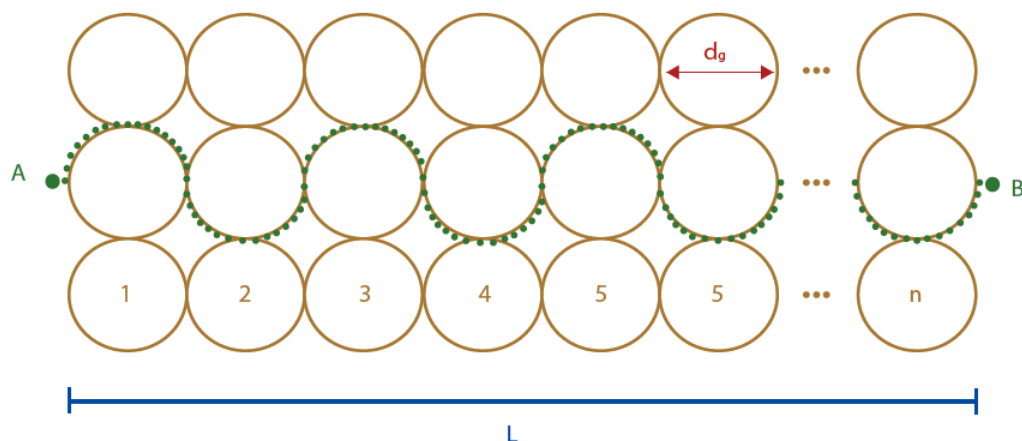
$$J_A^M = -\theta c \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial x_A}{\partial x}$$

$$j_A^m = -\theta \rho \mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial \omega_A}{\partial x}$$

Τρεις διαφορετικές μορφές του νόμου του Fick για διάχυση σε πορώδη μέσα (συναρτήσει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού c_A , γραμμομοριακού κλάσματος x_A , και κλάσματος μάζας ω_A).

Παράδειγμα 3.10

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

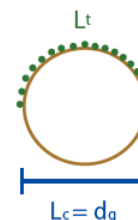


Σχήμα Π3.10α: Πορώδες υλικό αποτελούμενο από ισομεγέθεις σφαιρικούς κόκκους διαμέτρου d_g , σε κυβικό σχηματισμό.

Λύση:

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

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



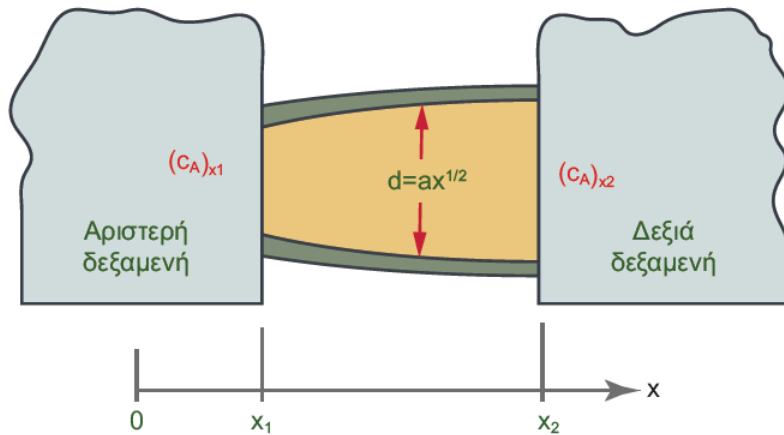
Σχήμα Π3.10β: Σφαιρικός κόκκος διαμέτρου, d_g .

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

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

Παράδειγμα 3.11

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



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

Λύση:

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

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

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

Ολοκληρώνοντας και λύνοντας ως προς W_A , προκύπτει:

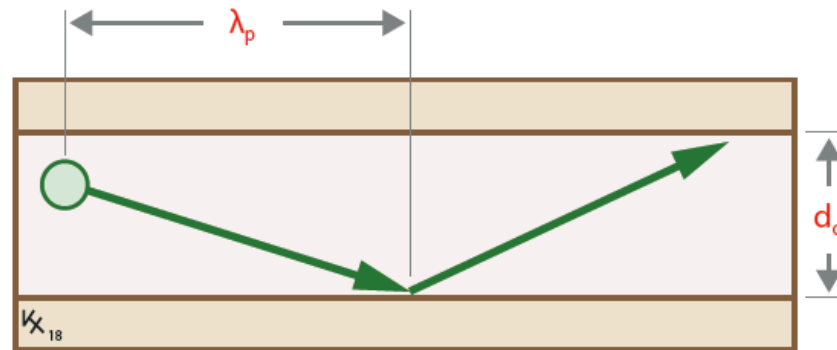
$$\frac{4W_A}{\pi a^2 \theta \mathcal{D}_{AB,e}} (\ln x_2 - \ln x_1) = -[(c_A)_{x_2} - (c_A)_{x_1}]$$

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

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

Διάχυση Knudsen

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



Σχήμα 3.12: Σχηματικό σχέδιο αέριου μορίου σε κυλινδρικό πόρο στην περίπτωση διάχυσης Knudsen. Υποδεικνύεται η διάμετρος του κυλινδρικού πόρου (d_c) και η ευθεία μέση διαδρομή του μορίου (λ_p).

Αδιάστατος αριθμός Knudsen

$$N_{Kn} = \frac{\lambda_p}{d_c}$$

Υπάρχουν τρεις πιθανές περιπτώσεις:

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

Μοντέλο διάχυσης Knudsen

$$D_{Kn} = \frac{2}{3d_c^2 n} \left(\frac{k_B T}{\pi^3 m_A} \right)^{1/2} = \frac{2}{3d_c^2 \rho_A} \left(\frac{m_A k_B T}{\pi^3} \right)^{1/2}$$

όπου n [mol] είναι ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων ανά μονάδα όγκου, ρ_A [M/L³] η μαζική συγκέντρωση, $k_B = 1,381 \times 10^{-23}$ [J/K] η σταθερά Boltzmann, T [K] η απόλυτη θερμοκρασία και m_A [M] η μάζα ενός μορίου A.

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για διάχυση μέσα σε ευθύγραμμους και κυλινδρικούς πόρους σε παράλληλη διάταξη.

Διάχυση Knudsen σε πορώδη στερεά

$$D_{Kn,e} = \frac{D_{Kn}}{\tau}$$

Ο νόμος του Fick για διάχυση Knudsen σε πορώδη στερεά

Τρεις διαφορετικές μορφές του νόμου του Fick για διάχυση Knudsen στην κατεύθυνση x (συναρτήσει της γραμμομοριακής συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού c_A , γραμμομοριακού κλάσματος x_A , και κλάσματος μάζας ω_A , αντίστοιχα) τροποποιείται ως εξής:

$$J_A = -\theta \mathcal{D}_{Kn,e} \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$J_A^M = -\theta c \mathcal{D}_{Kn,e} \frac{\partial x_A}{\partial x}$$

$$j_A^m = -\theta \rho \mathcal{D}_{Kn,e} \frac{\partial \omega_A}{\partial x}$$

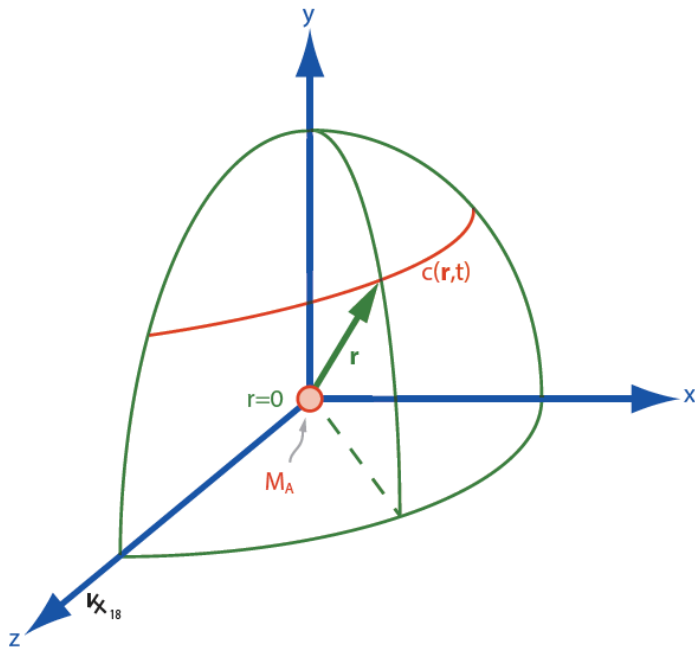
Για την περίπτωση όπου $0,1 < N_{Kn} < 10$, η διάχυση των μορίων ενός αερίου μέσα σε πορώδες στερεό λαμβάνει χώρα με συνδυασμό μηχανισμών μοριακής διάχυσης και διάχυσης Knudsen. Επομένως, ο αποτελεσματικός (πραγματικός) συντελεστής διάχυσης των μορίων ενός αερίου A προκύπτει χρησιμοποιώντας το μοντέλο αντιστάσεων σε σειρά, ως εξής:

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

Διάχυση από στιγμιαία σημειακή πηγή σε πορώδες μέσο

Εξετάζουμε το πρόβλημα σφαιρικής διάχυσης σημειακής πηγής. Μια ουσία A με μάζα M_A εισέρχεται στιγμιαία στο πορώδες μέσο στο σημείο $r=0$ τη χρονική στιγμή $t=0$. Βάσει της αρχής διατήρησης της μάζας, η μάζα M_A διατηρείται σταθερή:

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



Σχήμα 3.20: Στιγμιαία σημειακή πηγή σε τρισδιάστατο πορώδες μέσο κορεσμένο με νερό. Η υγρή ουσία A διαχέεται συμμετρικά σε σφαιρικό χώρο.

Η συγκέντρωση του ρύπου περιγράφεται προσεγγιστικά από το 2^ο νόμο του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες:

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

με αρχική και οριακή συνθήκη:

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

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

Εφαρμόζεται η αλλαγή μεταβλητής:

$$u = cr$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial t}$$

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

$$\frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2u}{r^3}$$

Δηλαδή με την αλλαγή μεταβλητής ο δεύτερος νόμος του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες παίρνει τη μορφή του νόμου του Fick σε καρτεσιανές συντεταγμένες:

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

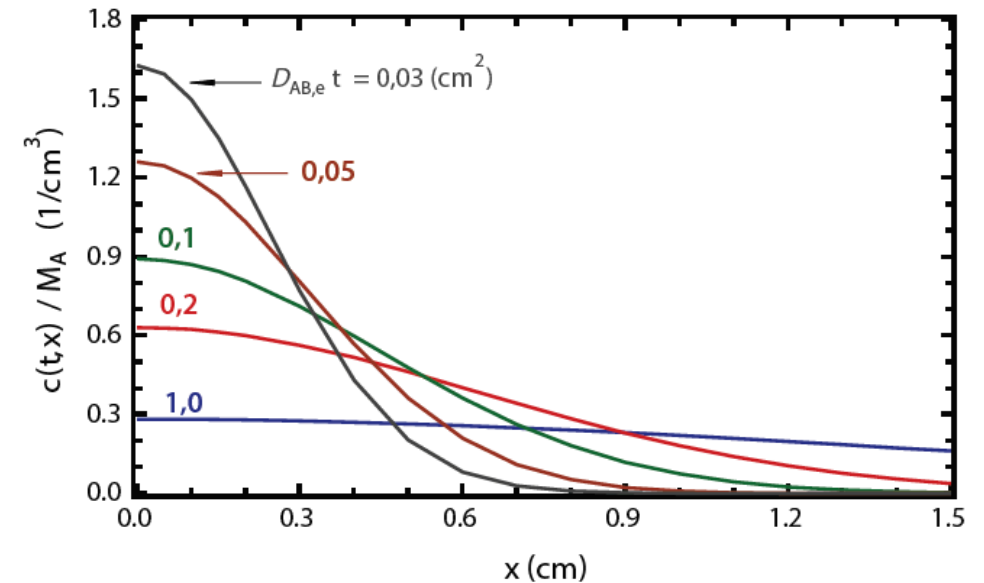
Επίσης με την αλλαγή μεταβλητής οι δύο συνθήκες τροποποιούνται ως εξής :

$$\begin{aligned}u(0,r) &= 0 \quad r > 0 \\ u(t,\infty) &= 0\end{aligned}$$

Με εφαρμογή του μετασχηματισμού Laplace βρίσκεται η λύση:

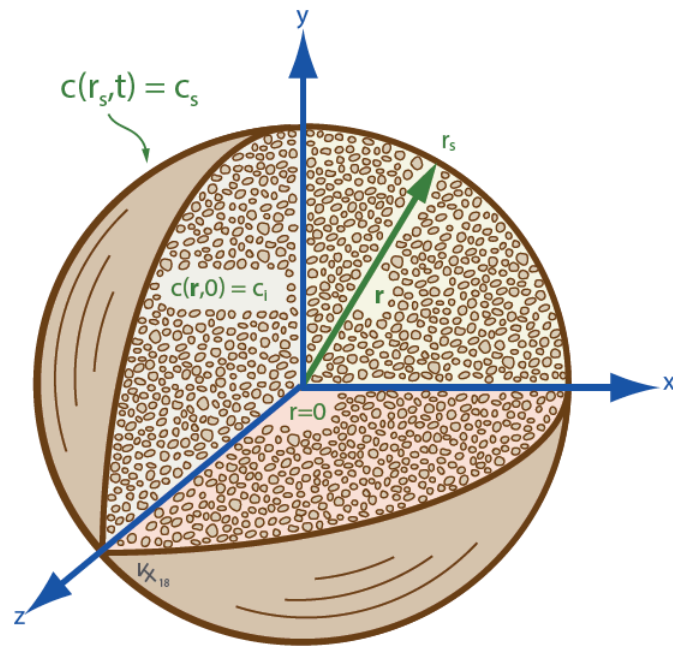
$$c(t,r) = \frac{M_A}{(4\pi \mathcal{D}_{AB,e} t)^{3/2}} \exp\left[\frac{-r^2}{4\mathcal{D}_{AB,e} t}\right] \quad \forall r, t > 0$$

Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του διαχεόμενου υγρού ρύπου είναι πάντα μέγιστη στο κέντρο του σφαιρικού χώρου όπου και υπήρξε η στιγμιαία σημειακή πηγή και ελαττώνεται ακτινικά στο σφαιρικό χώρο. Η στιγμιαία σημειακή πηγή αποσβένεται με την πάροδο του χρόνου.



Διάχυση σε ομογενή σφαίρα

Για διάχυση σε ένα σφαιρικό συσσωμάτωμα κολλοειδών σωματιδίων, με μάζα M_p [M] και ακτίνα r_s [L], το οποίο αιωρείται σε υγρό διάλυμα που περιέχει κάποιο ρύπο χρησιμοποιούμε το 2^ο νόμο του Fick σε σφαιρικές συντεταγμένες:



Σχήμα 3.22: Σφαιρικό συσσωμάτωμα κολλοειδών σωματιδίων ακτίνας r_s , σε υγρό διάλυμα το οποίο περιέχει ρύπο σε συγκέντρωση c_s . Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο εσωτερικό του σφαιρικού συσσωματώματος είναι ομοιόμορφη και ίση με c_i .

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

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

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

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

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

Η λύση αυτού του προβλήματος είναι (Crank, 1975):

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

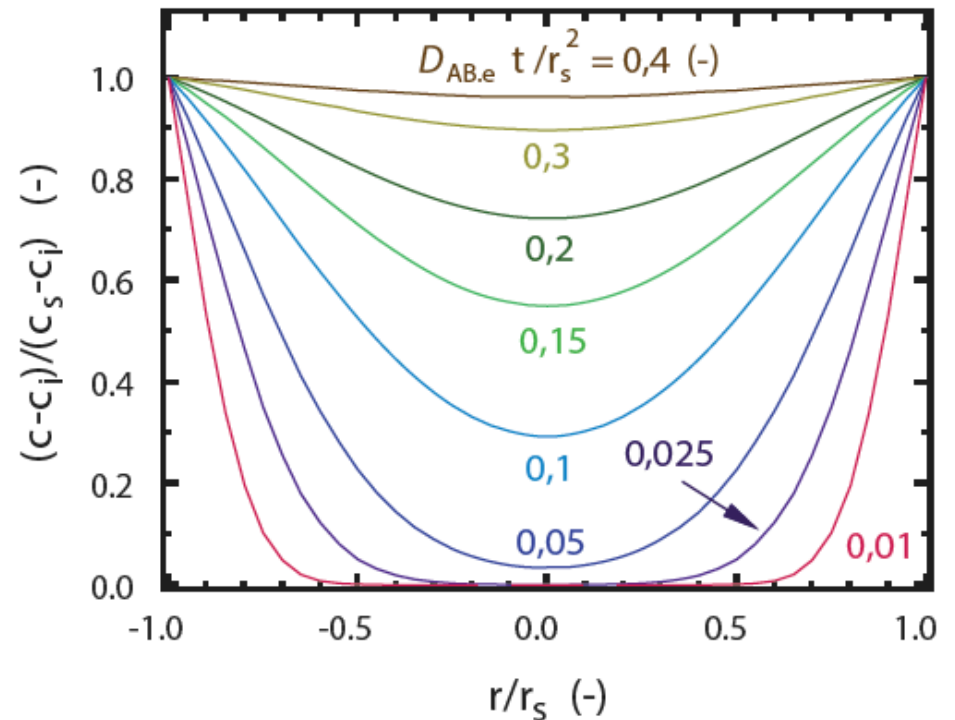
όπου ο αδιάστατος χρόνος, ή αριθμός *Fourier* είναι:

$$\frac{D_{AB,e} t}{r_s^2} = N_{Fo}$$

Η συγκέντρωση του ρύπου στο κέντρο του σφαιρικού σωματιδίου βρίσκεται στο όριο $r=0$:

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

Κατανομή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του διαχεόμενου υγρού ρύπου μέσα στο σφαιρικό πορώδες, βάσει της αναλυτικής λύσης, για διαφορετικές τιμές του αριθμού Fourier δίνεται στο σχήμα δεξιά.



Η κανονικοποιημένη συγκέντρωση του διαχεόμενου υγρού ρύπου είναι πάντα ίση με τη μονάδα στην επιφάνεια του σφαιρικού συσσωματώματος και ελαττώνεται ακτινικά στο εσωτερικό του σφαιρικού χώρου.

Η συγκέντρωση στο κέντρο του σφαιρικού χώρου αυξάνει με την πάροδο του χρόνου.