

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΑΖΑΣ

Μάθημα 5

Εφαρμογές διάχυσης

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/L²t], 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:

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

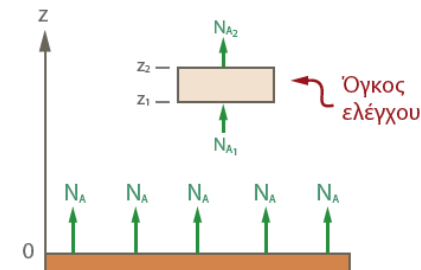
Για οποιαδήποτε γεωμετρία όγκου ελέγχου, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης δεν υπάρχει ο όρος του ρυθμού συσσώρευσης μάζας. Επίσης, αν δεν υπάρχει αντίδραση ο όρος του ρυθμού παραγωγής μάζας είναι μηδενικός. Συνεπώς, βάσει του Σχήματος 4.1, το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό A δίνεται από τη σχέση:

$$(N_A S)_{\text{εισροή}} - (N_A S)_{\text{εκροή}} + 0 = 0$$

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

όπου S [L²] 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]:

$$W_A = N_A S = \text{σταθερό}$$

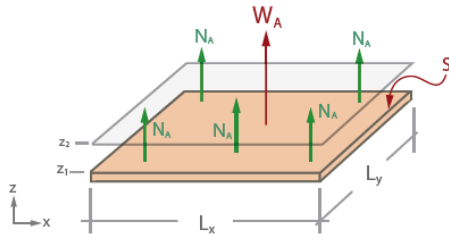


Σχήμα 4.1: Όγκος ελέγχου για τη μονοδιάστατη διάχυση του συστατικού A μέσα από μια επιφάνεια ακίνητου στρώματος αερίου ή υγρού, σε μόνιμη κατάσταση και χωρίς χημική αντίδραση.

Διάχυση από επίπεδη επιφάνεια

Ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων, N_A [M/L²t], ενός διαχεόμενου συστατικού A από μία επιφάνεια S [L²], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2, ισούται με το άθροισμα του ρυθμού γραμμομοριακής διάχυσης και του ρυθμού μεταφοράς με συναγωγή λόγω της μέσης γραμμομοριακής ταχύτητας του μίγματος, u^M [L/t], ως εξής:

$$N_A = J_A^M + c_A u^M$$



Σχήμα 4.2: Μονοδιάστατη διάχυση του συστατικού A από μια επίπεδη επιφάνεια $S=L_x L_y$ [L²] σε ακίνητο στρώμα αερίου ή υγρού, σε μόνιμη κατάσταση και χωρίς χημική αντίδραση.

όπου S [L²] 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]:

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

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

Ορίζοντας ε_A [-] ως το κλάσμα:

$$\varepsilon_A = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^k N_i$$

και συνδυάζοντας τις παραπάνω δύο εξισώσεις προκύπτει:

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

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

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

Επομένως η σχέση για το συνολικό ρυθμό μεταφοράς μάζας είναι:

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

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

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

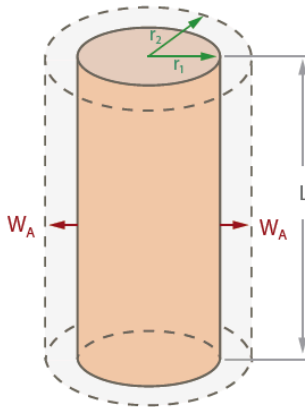
$$\Rightarrow W_A = - \left(\frac{L_x L_y}{z_2 - z_1} \right) \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

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:

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

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



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.

Χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας βρίσκεται η σχέση για το συνολικό ρυθμό μεταφοράς μάζας W_A από μια κυλινδρική επιφάνεια $2\pi r_1 L$:

$$W_A \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{S} = - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

$$\Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{2\pi r L} = - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

$$\Rightarrow \frac{W_A}{2\pi L} \ln r \Big|_{r_1}^{r_2} = \frac{W_A}{2\pi L} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

$$\Rightarrow W_A = - \frac{2\pi L}{\ln(r_2 / r_1)} \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

Διάχυση από σφαιρική επιφάνεια

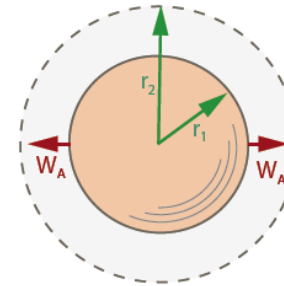
Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] ενός διαχεόμενου συστατικού A από μία σφαιρική επιφάνεια $S=4\pi r^2$ [L²], όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.4, βρίσκεται ακολουθώντας ακριβώς τα ίδια βήματα όπως στην περίπτωση επίπεδης επιφάνειας αλλά σε σφαιρικές συντεταγμένες, είναι:

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

$$\Rightarrow W_A \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{S} = - \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$

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

$$\Rightarrow W_A = - \left(\frac{4\pi r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right) \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} c \mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{1 - \varepsilon_A x_A}$$



Σχήμα 4.4: Ακτινική (μονοδιάστατη) διάχυση του συστατικού A από μια σφαιρική επιφάνεια $S = 4\pi r_1^2$ [L²] σε ακίνητο στρώμα αερίου ή υγρού, σε μόνιμη κατάσταση και χωρίς χημική αντίδραση.

Υπολογισμός του ολοκληρώματος

Για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος στις εξισώσεις για το συνολικό ρυθμό μεταφοράς μάζας W_A [M/t] ενός διαχεόμενου συστατικού A 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. Αν η μέση γραμμομοριακή ταχύτητα του μίγματος 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.

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:

$$N_A = -N_B$$

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

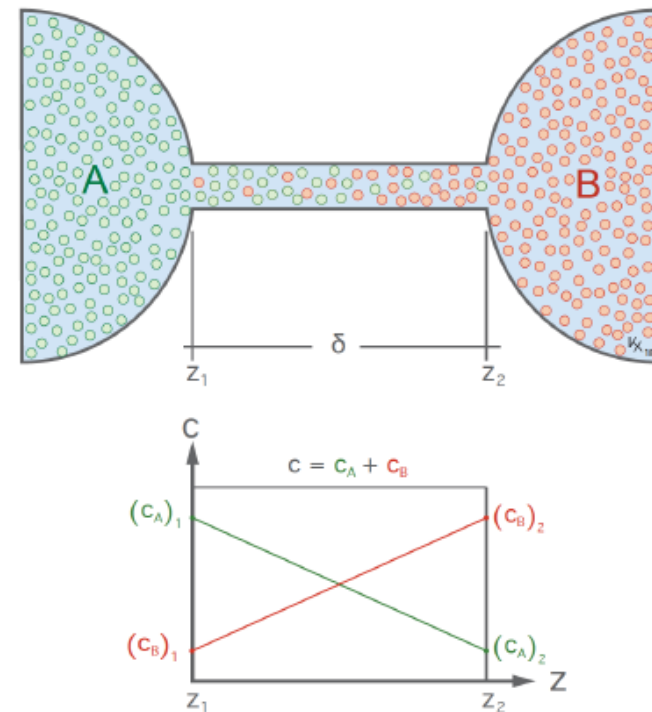
$$N_A = J_A^M + c_A u^M = J_A^M + c_A 0 \Rightarrow N_A = J_A^M$$

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

και ισχύουν οι σχέσεις:

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

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



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 ($c = c_A + c_B$).

Για την περίπτωση των δύο συγκοινωνούντων δοχείων του Σχήματος 4.5 ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς μάζας W_A [M/t] του διαχεόμενου συστατικού Α κάθετα στην επίπεδη επιφάνεια εγκάρσιας διατομής S [L²] του σωλήνα δίνεται από τη σχέση:

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

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:

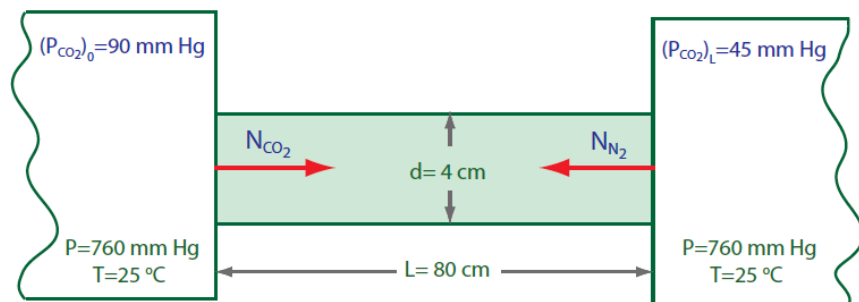
$$\Rightarrow W_A = - \left. \begin{aligned} & \frac{Sc \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \int_{(x_A)_1}^{(x_A)_2} dx_A = - \frac{Sc \mathcal{D}_{AB}}{\delta} [(x_A)_2 - (x_A)_1] \\ & (x_A)_1 = \frac{(c_A)_1}{c}, \quad (x_A)_2 = \frac{(c_A)_2}{c} \end{aligned} \right\}$$

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

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

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 $T=25^\circ\text{C}$ 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 $P_B^* = 45$ 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 $D_{AB} = 0,16 \times 10^{-4}$ 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 $T = 273,15 + 25^\circ\text{C} = 298,15$ 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 :

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

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

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 το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό A είναι:

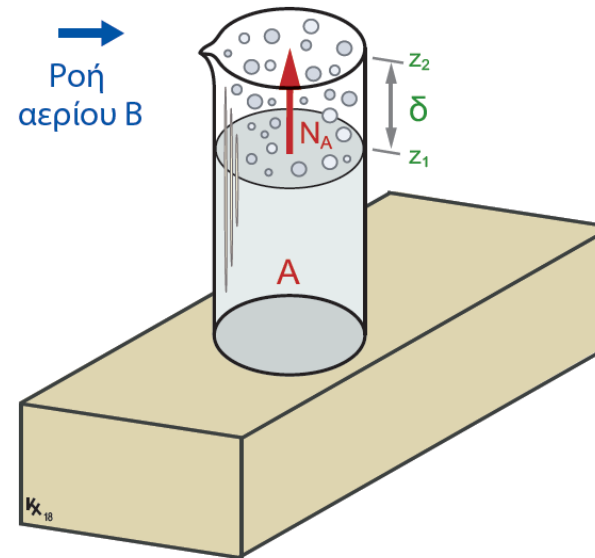
$$(N_A)_{z_1} S - (N_A)_{z_2} S + 0 = 0$$

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

$$\Rightarrow \frac{dN_A}{dz} = 0$$

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 [M/L^2t], στην κατεύθυνση z είναι μηδενικός:

$$N_B = c_B u_B = c_B 0 = 0$$



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 .

Ρυθμός εξάτμισης

Ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων, N_A [M/L²t], του διαχεόμενου συστατικού A από την επιφάνεια του δοχείου S [L²] δίνεται από τη σχέση:

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

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

χωρίζοντας μεταβλητές και ολοκληρώνοντας προκύπτει η σχέση:

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -c \mathcal{D}_{AB} \int_{(x_A)_{z_1}}^{(x_A)_{z_2}} \frac{dx_A}{1 - x_A}$$

$$\Rightarrow N_A \underbrace{(z_2 - z_1)}_{\delta} = +c \mathcal{D}_{AB} \ln \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]$$

Δεδομένου ότι $x_A + x_B = 1$ & $x_B = 1 - x_A$ η παραπάνω σχέση μπορεί να πάρει και τη μορφή:

$$N_A = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{(x_B)_{z_2}}{(x_B)_{z_1}} \right]$$

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

Κατανομή συγκέντρωσης

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του διαχεόμενου συστατικού Α στο ακίνητο αέριο Β μέσα στο δοχείο, κατά μήκος της απόστασης z [L] χρειάζονται οι εξής τροποποιήσεις:

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

$$\Rightarrow \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \right) = 0$$

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

$$\frac{1}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} = \Omega_1 \Rightarrow \frac{dx_A}{1-x_A} = \Omega_1 dz$$

$$\Rightarrow -\ln(1-x_A) = \Omega_1 z + \Omega_2$$

Οι σταθερές Ω_1 και Ω_2 ορίζονται ως εξής:

$$\Omega_1 = -\ln K_1$$

$$\Omega_2 = -\ln K_2$$

Μετά την αντικατάσταση των Ω_1 και Ω_2 στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει:

$$-\ln(1-x_A) = -z \ln(K_1) - \ln(K_2) = -\ln(K_1^z) - \ln(K_2) = -\ln(K_1^z K_2)$$

$$\Rightarrow 1-x_A = K_1^z K_2$$

Οι σταθερές K_1 και K_2 βρίσκονται από τις οριακές συνθήκες:

$$z = z_1: x_A = (x_A)_{z_1} \Rightarrow 1 - (x_A)_{z_1} = K_1^{z_1} K_2$$

$$\Rightarrow K_2 = \frac{1 - (x_A)_{z_1}}{K_1^{z_1}}$$

$$z = z_2 : x_A = (x_A)_{z_2} \Rightarrow 1 - (x_A)_{z_2} = K_1^{z_2} K_2$$

$$\Rightarrow 1 - (x_A)_{z_2} = \frac{K_1^{z_2}}{K_1^{z_1}} \left[1 - (x_A)_{z_1} \right] \Rightarrow K_1^{z_2 - z_1} = \frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}}$$

$$\Rightarrow K_1 = \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\frac{1}{z_2 - z_1}}$$

Συνδυάζοντας τις της εξισώσεις για τα K1 και K2 προκύπτει:

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

Επομένως η εξίσωση που περιγράφει την κατανομή της συγκέντρωσης παίρνει τη μορφή:

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

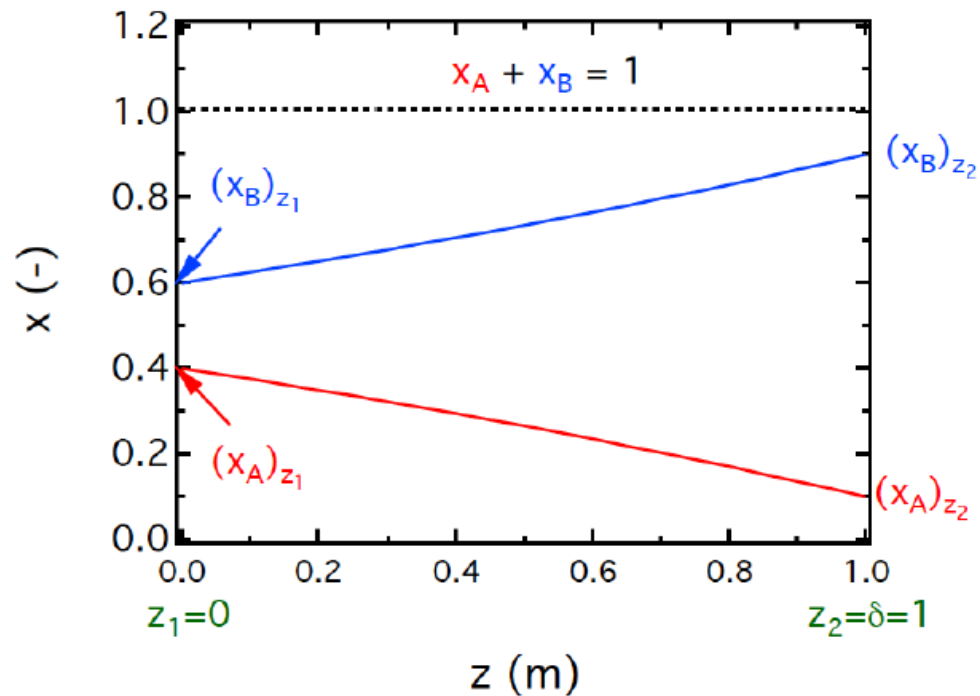
$$\Rightarrow \frac{1 - x_A}{1 - (x_A)_{z_1}} = \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}} = \left[\frac{1 - (x_A)_{z_2}}{1 - (x_A)_{z_1}} \right]^{\zeta}$$

Όπου:

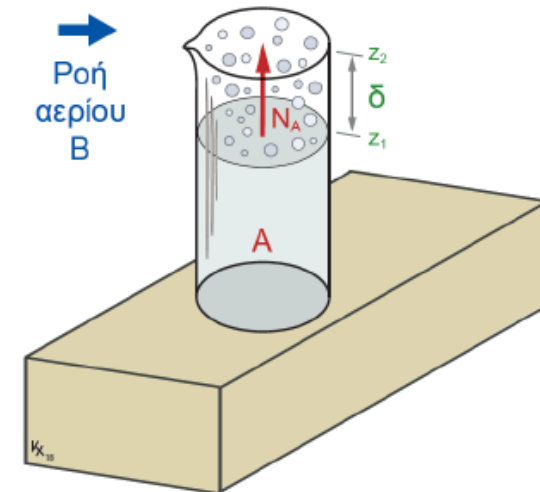
$$\zeta = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1}$$

Δεδομένου ότι $x_A + x_B = 1$ & $x_B = 1 - x_A$ η παραπάνω σχέση μπορεί να πάρει και τη μορφή:

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



Εδώ $z_1=0 \text{ m}$, $z_2=1 \text{ m}$, $(x_A)_{z_1}=0,4$ και $(x_A)_{z_2}=0,1$.



Οι κατανομές των γραμμομοριακών κλασμάτων x_A και x_B μέσα στο δοχείο πάνω από το υγρό συστατικό Α δεν είναι γραμμικές και παρουσιάζονται γραφικά στο παραπάνω σχήμα. 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.

Μέση συγκέντρωση

Η μέση συγκέντρωση του αερίου B στο μήκος του σωλήνα δ βρίσκεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση (*) ως εξής:

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

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

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

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

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 .

Εναλλακτικές εκφράσεις για το ρυθμό εξάτμισης

Μια εναλλακτική σχέση για το ρυθμό μεταφοράς μάζας του διαχεόμενου συστατικού Α ή αντίστοιχα το ρυθμό εξάτμισης του συστατικού Α σε στάσιμο ρευστό είναι:

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

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

Χρησιμοποιώντας το νόμο των τέλειων αέριων καθώς και το νόμο του Raoult προκύπτει μια δεύτερη εναλλακτική σχέση:

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

Χρησιμοποιώντας το λογαριθμικό μέσο της μερικής πίεσης του αερίου Β στα δύο άκρα του σωλήνα z_1 και z_2 προκύπτει μια τρίτη εναλλακτική σχέση:

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

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

Παράδειγμα 4.2

Ένας δοκιμαστικός σωλήνας με επιφάνεια $S=2,4 \text{ cm}^2$ περιέχει ένα καθαρό συστατικό Α σε υγρή κατάσταση, το οποίο εξατμίζεται και διαχέεται μέσα από ακίνητο αέρα Β. Στο πάνω χείλος του σωλήνα υπάρχει ρεύμα αέρα που παρασύρει το συστατικό Α που έχει εξατμιστεί. Ο αέρας δεν διαλύεται στο συστατικό Α. Να βρεθεί ο συνολικός ρυθμός εξάτμισης του συστατικού Α στον αέρα. Δίνονται: απόλυτη θερμοκρασία $T=25^\circ\text{C}$, απόλυτη πίεση $P=775 \text{ mm Hg}$, συντελεστής μοριακής διάχυσης του Α στο νερό, $\mathcal{D}_{AB}=0,09 \text{ cm}^2/\text{s}$, μερική πίεση του καθαρού συστατικού Α, $P_A^*=24 \text{ mm Hg}$, 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:

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

με τις παρακάτω τιμές των παραμέτρων

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

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

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

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

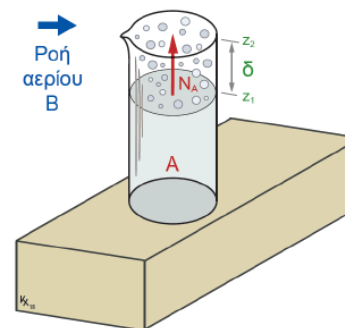
$$\Rightarrow N_A = \frac{(1,02 \text{ atm}) \left(0,09 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)}{\left(82,06 \frac{\text{atm}\cdot\text{cm}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) (298,15 \text{ K}) (14,5 \text{ cm})} \ln \left(\frac{775 \text{ mm Hg}}{751 \text{ mm Hg}} \right)$$

$$\Rightarrow N_A = 8,14 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

Ο συνολικός ρυθμός εξάτμισης δίνεται από τη σχέση:

$$W_A = N_A S = \left(8,14 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right) (2,4 \text{ cm}^2)$$

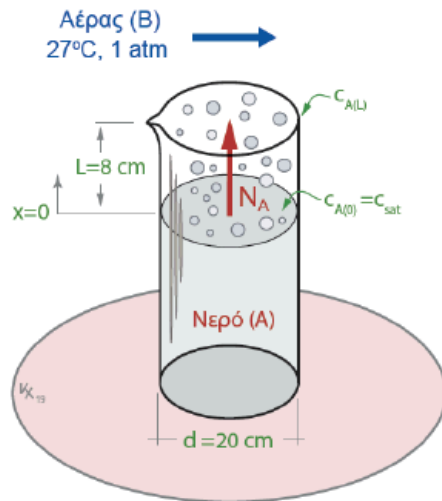
$$\Rightarrow W_A = 1,95 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad .$$



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 $d=20$ cm, αν η επιφάνεια του νερού βρίσκεται 8 cm κάτω από χείλος του δοχείου (βλέπε Σχήμα Π4.3). Θεωρείστε ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι $\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{\text{H}_2\text{O}-\text{air}} = 0,26 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, η πίεση κορεσμού είναι $P_{\text{sat}}=3,513$ kPa και η σχετική υγρασία είναι 25%.

Λύση:



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

Με συναγωγή: $W = S N_A = S \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{\delta} \ln \frac{1 - x_{A(L)}}{1 - x_{A(0)}} \quad (\Pi 1)$

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

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

$$\Rightarrow c = \frac{101,325 \text{ kPa}}{\left(8,314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right) (273,15 + 27) \text{ K}} \Rightarrow c = 0,041 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (\Pi 2)$$

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

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

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

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

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

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

Χωρίς την επίδραση της συναγωγής: $u^M=0$

$$\left. \begin{array}{l} W = N_A S \\ N_A = J_A^M + c_A u^M \end{array} \right\} \Rightarrow u^M = 0 \quad \left. \begin{array}{l} W = (J_A^M + c_A u^M) S \\ J_A^M = -\mathcal{D}_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \end{array} \right\} \Rightarrow W = -S \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (\Pi 7)$$

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

$$\Rightarrow c_{A(0)} = 1,408 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (\Pi 8)$$

$$c_{A(L)} = 0,25 \times c_{A(0)} = 0,25 \times 1,408 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \Rightarrow c_{A(L)} = 3,52 \times 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad (\Pi 9)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (Π5), (Π8) και (Π9) στην εξίσωση (Π7) υπολογίζεται ο W χωρίς την επίδραση της συναγωγής:

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

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

Συγκρίνοντας τις τιμές του W με και χωρίς την επίδραση της συναγωγής, βλέπε εξισώσεις (Π6) και (Π10), 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.