

فصل نهم

نفوذ مولکولی

۹-۱ مقدمه

نفوذ مولکولی ناشی از انرژی گرمایی مولکولهای یک جسم است که سبب حرکت مولکولها در فضای بین مولکولهای جسم دیگر می شود و توجیه آن می تواند براساس نظریه جنبشی گازها صورت گیرد. براساس شکل ساده شده نظریه جنبشی گازها، می توان تصور نمود که یک مولکول با سرعت ثابت روی خط راست حرکت می کند تا اینکه به مولکول دیگری برخورد کند. در این صورت هم سرعت مولکول و هم جهت حرکت آن تغییر می کند. میانگین مسافتی که این مولکول بین دو برخورد طی می کند میانگین پویش آزاد^۱ آن نامیده شده و به دما وابسته است. بنابراین مولکول بین دو نقطه مسیری با زیگزاگ زیاد را طی می کند در حالی که مسافت خالص طی شده در زمان معین که معرف شدت نفوذ مولکول است، کسر کوچکی از کل طول مسیر طی شده را شامل می شود. به این دلیل شدت نفوذ بسیار آهسته است. گرچه می توان انتظار داشت که با کاهش فشار که سبب کم شدن تعداد برخوردها می گردد و نیز با افزایش دما که سبب افزایش سرعت حرکت مولکولها می شود، شدت نفوذ افزایش پیدا خواهد کرد. اهمیت موضوع برخوردهای مولکولی به عنوان یک مانع در برابر نفوذ مولکولی را با مثال زیر بهتر می توان درک کرد. با توجه به نظریه جنبشی گازها شدت تبخیر آب در محیط خلاء و در دمای 25°C حدود 3.3 kg/s به ازای هر مترمربع از

1. mean free path

سطح آب است. اما در صورتی که لایه‌ای از هوای ساکن در فشار استاندارد اتمسفری و به ضخامت 1 mm روی آب قرار داشته باشد، این لایه شدت تبخیر را به مقدار 600 برابر کاهش می‌دهد. مکانیسم مشابهی در مورد حالت‌های مایع و نفوذ مولکولی در مایعات نیز وجود دارد با این تفاوت که شدت نفوذ مولکولی در مایعات نسبت به گازها کمتر است.

بر اثر پدیده نفوذ مولکولی مولکول‌های یک ماده می‌توانند پس از گذشت مدت زمان کافی در سرتاسر ماده‌ای دیگر به‌طور یکنواخت پراکنده شوند. برای مثال، اگر قطره‌ای از محلول سولفات مس آبی رنگ در بشری محتوی آب چکانده شود پس از مدتی رنگ یکنواخت آبی در سرتاسر آب ایجاد خواهد شد.

در ابتدا لازم است که بین نفوذ مولکولی که پدیده‌ای آهسته است و اختلاط سریع که می‌تواند با استفاده از همزنهای مکانیکی و یا دیگر راه‌های حرکت دادن سیال صورت گیرد، تفاوت قایل شویم. برای مثال مخزنی با قطر 1.5 m را در نظر بگیرید که درون آن تا ارتفاع 0.75 m محلول آب نمک ریخته شده است. حال فرض کنید روی این محلول تا ارتفاع 0.75 m به دقت آب خالص ریخته شود به نحوی که هیچ‌گونه اغتشاشی بین دو لایه صورت نگرفته و دو لایه کاملاً از هم منفک باشند. اگر محتویات مخزن همزده نشود، به دلیل پدیده نفوذ مولکولی، مولکول‌های نمک و آب بین دو لایه تبادل می‌شوند اما این پدیده بسیار کند صورت می‌گیرد به نحوی که پس از گذشت 10 سال غلظت نمک در فاز بالایی به 87.5 درصد غلظت نهایی خود خواهد رسید و پس از گذشت 28 سال به 99 درصد غلظت نهایی نمک می‌رسد. از طرف دیگر می‌توان نشان داد که با استفاده از یک همزن مناسب با دور 22 r/min ظرف مدت 60 s می‌توان غلظت نمک را در سرتاسر مخزن یکنواخت نمود. به این پدیده، پدیده نفوذ درهم^۱ یا نفوذ چرخانه‌ای^۲ گویند. در ادامه خواهیم دید که نفوذ مولکولی مکانیسم انتقال جرم در سیالات ساکن و یا سیالاتی با حرکت لایه‌ای است اگرچه نفوذ مولکولی را حتی در جریان‌های درهم نیز می‌توان مشاهده کرد.

در یک سیستم دو فازي که در حالت تعادل قرار ندارد، نظیر سیستمی مرکب از یک لایه آب مایع و یک لایه آمونیاک و هوا به صورت محلول گازی که در تماس با

1. turbulent Diffusion

2. eddy diffusion

لایه آب است نیز نفوذ مولکولی وجود دارد و این پدیده تا آنجا ادامه می‌یابد که سیستم به تعادل برسد. و در این حالت مشاهده خواهیم کرد که غلظت یک جزء در سرتاسر یک فاز یکسان است اما الزاماً غلظت این جزء در دو فاز در حال تعادل یکسان نیست. بنابراین غلظت آمونیاک در سرتاسر فاز مایع و در سرتاسر فاز گاز یکسان بوده اما این غلظت در دو فاز با هم برابر نیست. از طرف دیگر پتانسیل شیمیایی آمونیاک (و یا اکتیویته آمونیاک، در صورتی که حالت مرجع به کار برده شده یکسان باشد) که به شکل مختلف به غلظت آن در هر فاز بستگی دارد، در سرتاسر سیستم و در هر فاز یکسان خواهد بود و این عامل سبب توقف پدیده نفوذ می‌باشد. بنابراین ظاهراً نیروی محرکه واقعی برای انجام پدیده نفوذ، اکتیویته یا پتانسیل شیمیایی است و نه غلظت، لیکن در سیستم‌های چند فازی، معمولاً از پدیده نفوذ در هر فاز به‌طور جداگانه صحبت به عمل می‌آید و بررسی پدیده نفوذ در هر فاز براساس کمیتی که ملموس‌تر است یعنی تغییرات غلظت صورت می‌گیرد.

۲-۹ نفوذ مولکولی

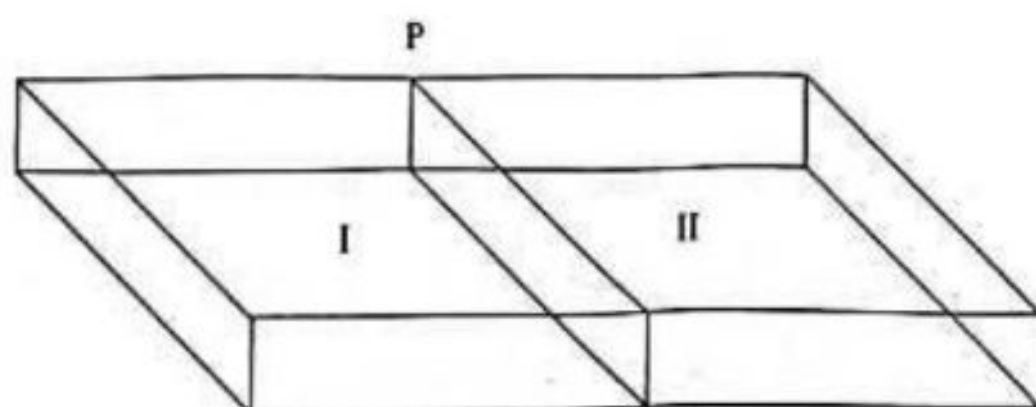
شدتی که تحت آن یک ماده حل شده در هر نقطه از یک سیستم و در هر جهتی متقل می‌شود به گرادیان غلظت در آن نقطه و به جهت انتقال بستگی دارد. برای توصیف کمی این پدیده به اندازه‌گیری مناسب شدت نیازمندیم. شدت را می‌توان به شکل مناسب به صورت شار مولی بر حسب $\frac{\text{mol}}{(\text{سطح}) (\text{زمان})}$ بیان داشت. در این شکل، سطح در جهت نفوذ و عمود بر آن اندازه‌گیری می‌شود. در یک محلول غیریکنواخت که شامل دو سازنده است، هر دو سازنده در یکدیگر نفوذ می‌کنند تا سیستم به تعادل برسد. در چنین حالتی باید از دو شار برای توصیف حرکت یک سازنده استفاده کنیم، یکی N ، که شار نسبت به یک مکان ثابت در فضا است و دیگری J ، که شار یک سازنده نسبت به سرعت مولی میانگین همه اجزاء است. شار اول در طراحی تجهیزات فرایندی اهمیت دارد و شار دوم بیشتر به عنوان شاخص طبیعت یک سازنده دارای اهمیت می‌باشد. برای مثال، برای یک ماهیگیر شدتی که ماهی‌ها در مقابل جریان رودخانه شنا می‌کنند تا به قلاب ماهیگیری برسند (مشابه N) مهم است، اما سرعت

حرکت ماهی نسبت به جریان رودخانه (مشابه J) بیشتر معرف توانایی شناگری ماهی است.

نفوذپذیری^۱، یا ضریب نفوذ^۲ D_{AB} سازنده A در محلول حاوی B ، که معرف اندازه توانایی نفوذ A در محلول است، به صورت نسبت شار J_A به گرادیان غلظت آن تعریف می شود:

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} = -c D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} \quad (9-1)$$

به این رابطه قانون اول فیک^۳ در جهت z گویند. علامت منها در این رابطه نشان دهنده آن است که پدیده نفوذ در جهت کاهش غلظت رخ می دهد یعنی نفوذ از ناحیه با غلظت بیشتر به ناحیه با غلظت کمتر. نفوذپذیری یک ماده از مشخصه های آن و نیز تابع محیط (دما، فشار، غلظت، مایع، گاز یا جامد بودن محلول و طبیعت دیگر اجزا) احاطه کننده آن است.



شکل ۹-۱ نفوذ مولکولی در یک محلول دو جزئی

II		I		
kmol	kg	kmol	kg	
۲٫۱۷	۱۰۰	۵٫۵۵	۱۰۰	آغاز
				H ₂ O
				پایان
۳٫۱۰	۵۵٫۹۲	۲٫۴۵	۴۴٫۰۸	H ₂ O
۱٫۲۱	۵۵٫۹۲	۰٫۹۶	۴۴٫۰۸	EtoH
۴٫۳۱	۱۱۱٫۸۴	۳٫۴۱	۸۸٫۱۶	کل

1. diffusivity

2. diffusion Coefficient

3. Fick's first law

در شکل ۹-۱ جعبه‌ای نشان داده شده که توسط غشاء p به دو بخش تقسیم شده است. در بخش I، 1 kg آب (A) و در بخش II، 1 kg اتانول (B) قرار دارد (چگالی دو مایع با یکدیگر متفاوت بوده و غشاء به نحوی قرار گرفته که عمق مایع در هر بخش با هم یکسان است). فرض کنید که غشاء با دقت از محلش برداشته شود و به مولکولها اجازه داده شود که به دو طرف غشاء نفوذ کنند. وقتی نفوذ متوقف شد، غلظت اجزاء در سرتاسر جعبه 50% درصد خواهد شد و جرم و مولهای سازنده‌ها به میزان نشان داده شده در شکل خواهد رسید. روشن است که وقتی آب به سمت راست و اتانول به سمت چپ نفوذ می‌کند، یک جریان جرمی خالص به سمت راست وجود دارد، به طوری که اگر این جعبه ابتدائاً به صورت متوازن روی لبه تیز یک تیغه قرار داشته باشد، در پایان کار به دلیل سنگین تر شدن سمت راست، به طرف راست خم خواهد شد. اگر جهت جریان به سمت راست را به عنوان جهت مثبت در نظر بگیریم، شار N_A از جسم A نسبت به نقطه ثابت p مثبت بوده و شار N_B از سازنده B منفی خواهد بود. در شرایط پایا، شار خالص خواهد شد:

$$N = N_A + N_B \quad (9-2)$$

حرکت A ناشی از دو بخش است، بخشی به دلیل حرکت توده‌ای N و کسر x_A از N که مربوط به A است و بخشی که ناشی از نفوذ J_A است یعنی:

$$N_A = Nx_A + J_A \quad (9-3)$$

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{C_A}{C} - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (9-4)$$

متقابلاً برای سازنده B نیز می‌توان نوشت:

$$N_B = (N_A + N_B) \frac{C_B}{C} - D_{AB} \frac{\partial C_B}{\partial z} \quad (9-5)$$

با افزودن دو رابطه (۹-۴) و (۹-۵) به یکدیگر نتیجه می‌شود:

$$-D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{BA} \frac{\partial C_B}{\partial z} \quad (9-6)$$

و یا $J_A = -J_B$. اگر: ثابت $C_A + C_B$ ، آنگاه در شرایط معمول از لحاظ دما و

غلظت خواهیم داشت: $D_{AB} = D_{BA}$.

در بحث‌های فوق نفوذ فقط در یک جهت مورد توجه بود، اما در حالت کلی، گرادیانهای غلظت، سرعت‌ها و شارهای نفوذ می‌توانند در تمام جهات وجود داشته باشند به طوری که معادلاتی مشابه با معادلات (۹-۱) الی (۹-۶) را برای سه جهت محورهای مختصات دکارتی می‌توان نوشت. در جامدهای خاص، نفوذپذیری D_{AB} می‌تواند با جهت نیز تغییر کند هرچند که در سیالات که محلول‌های واقعی هستند، چنین نمی‌باشد.

خودآزمایی ۹-۱

مفهوم شار مولی را توضیح دهید.

خودآزمایی ۹-۲

قانون اول فیک را نوشته و توضیح دهید.

خودآزمایی ۹-۳

در صورتی که نفوذ A و B در جهت x صورت گیرد. ثابت کنید $D_{AB} = D_{BA}$.

برای سیالات ساکن و یا با جریان آرام و در حالت پایا، که نفوذ مولکولی فقط در جهت z صورت گیرد و اگر N_A و N_B هر دو ثابت باشند (حالت پایا) با به کار بردن معادله (۹-۴) می‌توان نوشت:

$$\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{-dC_A}{N_A C - C_A (N_A + N_B)} = \frac{1}{CD_{AB}} \int_{z_1}^{z_2} dz \quad (9-7)$$

در این رابطه ۱ معرف نقطه شروع پدیده نفوذ (C_A زیاد) و ۲ نقطه پایان نفوذ (C_A کم) است. با فرض اینکه $z = z_2 - z_1$ نتیجه می‌گیریم:

$$\frac{1}{N_A + N_B} \ln \frac{N_A C - C_{A2} (N_A + N_B)}{N_A C - C_{A1} (N_A + N_B)} = \frac{z}{CD_{AB}} \quad (9-8)$$

$$N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{D_{AB}C}{z} \ln \frac{N_A / (N_A + N_B) - C_{A_2} / C}{N_A / (N_A + N_B) - C_{A_1} / C} \quad (9-9)$$

۹-۳ نفوذ مولکولی در گازها

اگر معادله گاز ایده‌ال را به کار ببریم، آنگاه معادله (۹-۸) را می‌توان به شکل ساده زیر برای گازها به کار برد:

$$\frac{C_A}{C} = \frac{\bar{p}_A}{p} = y_A \quad (9-10)$$

که در آن:

$$\bar{p}_A = \text{فشار جزیی سازنده A}$$

$$p_t = \text{فشار کل}$$

$$y_A = \text{غلظت برحسب کسر مولی}$$

به علاوه:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{p_t}{RT} \quad (9-11)$$

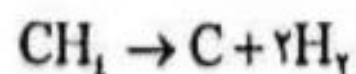
بنابراین معادله (۹-۹) خواهد شد:

$$N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{D_{AB}p_t}{RTz} \ln \frac{[N_A / (N_A + N_B)]p_t - \bar{p}_{A_2}}{[N_A / (N_A + N_B)]p_t - \bar{p}_{A_1}} \quad (9-12)$$

یا:

$$N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{D_{AB}p_t}{RTz} \ln \frac{N_A / (N_A + N_B) - y_{A_2}}{N_A / (N_A + N_B) - y_{A_1}} \quad (9-13)$$

برای استفاده از این معادلات رابطه بین N_A و N_B می‌باید شناخته شده باشد. که چنین چیزی معمولاً با دیگر ملاحظات حاصل می‌شود. برای مثال، اگر متان روی یک کاتالیست به شکل زیر شکسته شود:



آنگاه با این شرط که CH_4 (A) بر روی سطح کاتالیست نفوذ کرده و H_2 (B) برعکس آن نفوذ کند و براساس ثابت‌های معادله استوکیومتری می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} N_B &= -2N_A \\ \frac{N_A}{N_A + N_B} &= \frac{N_A}{N_A - 2N_A} = -1 \end{aligned} \quad \text{و:}$$

نفوذ مولکولی ماده A در ماده ساکن B در حالت پایا
مثالی از این نوع را می‌توان در مورد جذب آمونیاک (A) از هوا (B) به داخل آب ذکر نمود. در فاز گاز، از آنجا که هوا در آب حل نمی‌شود (و یا بسیار ناچیز حل می‌شود) و اگر از تبخیر آب صرف‌نظر کنیم، بنابراین فقط با نفوذ آمونیاک مواجه خواهیم بود. به این ترتیب $N_B = 0$ و ثابت $N_A =$ در نتیجه:

$$\frac{N_A}{N_A + N_B} = 1$$

بنابراین معادله (۹-۱۲) خواهد شد:

$$N_A = \frac{D_{AB} P_t}{RTz} \ln \frac{p_t - \bar{p}_{A2}}{p_t - \bar{p}_{A1}} \quad (9-14)$$

از آنجا که $\bar{p}_{B2} - \bar{p}_{B1} = \bar{p}_{A1} - \bar{p}_{A2}$ و $p_t - \bar{p}_{A1} = \bar{p}_{B1}$ ، $p_t - \bar{p}_{A2} = \bar{p}_{B2}$ در نتیجه:

$$N_A = \frac{D_{AB} P_t}{RTz} \frac{\bar{p}_{A1} - \bar{p}_{A2}}{\bar{p}_{B2} - \bar{p}_{B1}} \ln \frac{\bar{p}_{B2}}{\bar{p}_{B1}} \quad (9-15)$$

اگر فرض کنیم:

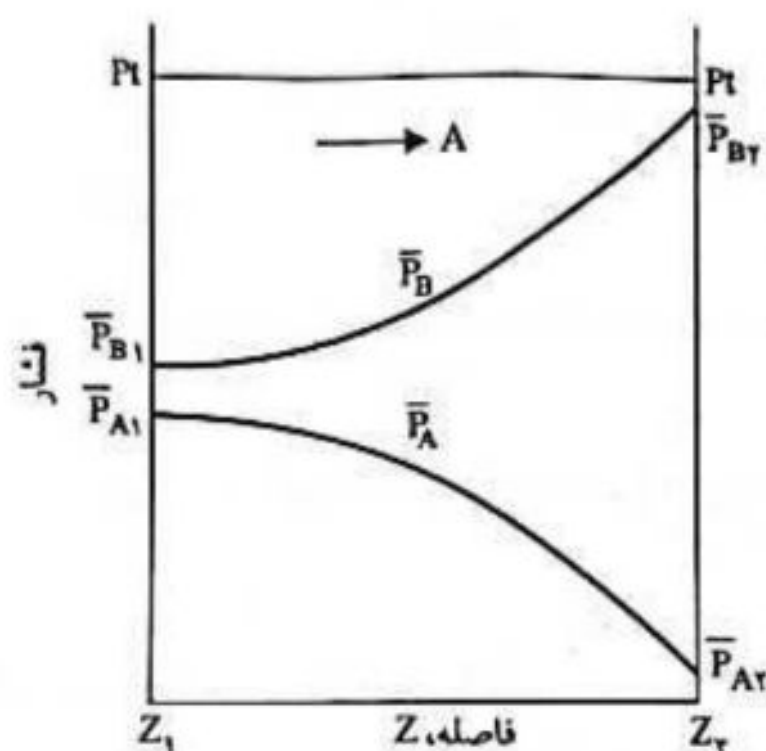
$$\frac{\bar{p}_{B2} - \bar{p}_{B1}}{\ln(\bar{p}_{B2} / \bar{p}_{B1})} = \bar{p}_{B,M} \quad (9-16)$$

آنگاه:

$$N_A = \frac{D_{AB} P_t}{RTz \bar{p}_{B,M}} (\bar{p}_{A1} - \bar{p}_{A2}) \quad (9-17)$$

نمودار این معادله در شکل ۹-۲ آورده شده است. ماده A به دلیل گرادیان غلظتش، یعنی $-\frac{d\bar{p}_A}{dz}$ نفوذ می‌کند و ماده B نیز نسبت به سرعت مولی متوسط با شار J_B نفوذ

می‌کند، که این شار به $-\frac{d\bar{p}_B}{dz}$ بستگی دارد اما مانند ماهی که با سرعت جریان آب یک رودخانه در خلاف جهت شنا می‌کند، در اینجا نیز نسبت به یک نقطه ثابت $N_B = 0$ خواهد بود.



شکل ۹-۲ نفوذ A در ماده ساکن B

نفوذ متقابل با شدت مولی یکسان در حالت پایا
این حالت غالباً در عملیات تقطیر دیده می‌شود که در آن: ثابت $N_A = -N_B$ در
چنین حالتی به دلیل صفر شدن مخرج کسر (۹-۱۲)، این معادله نامعین می‌شود. اما با
بازگشت به معادله (۹-۴)، برای گازها می‌توان نوشت:

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{\bar{p}_A}{p_t} - \frac{D_{AB}}{RT} \frac{d\bar{p}_A}{dz} \quad (9-14)$$

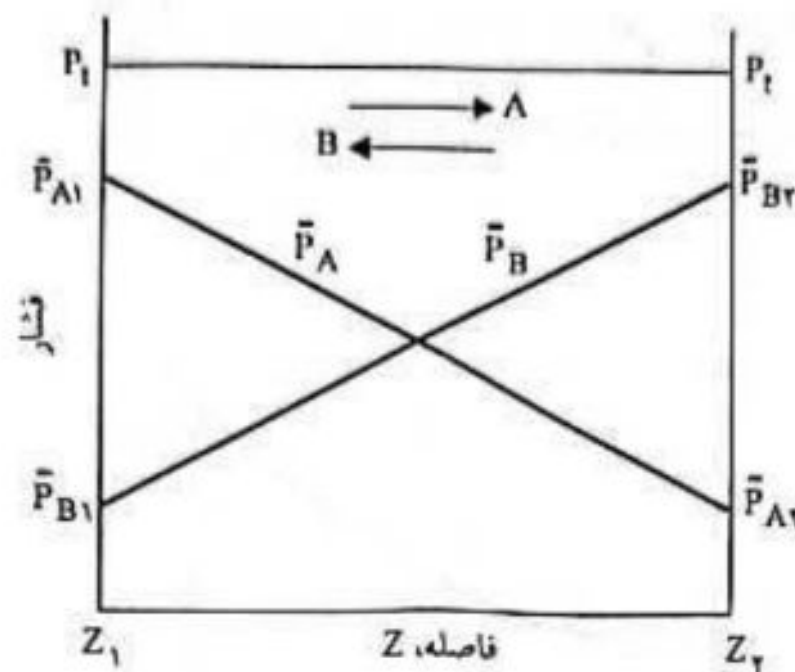
و یا در این حالت داریم:

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{d\bar{p}_A}{dz} \quad (9-15)$$

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{D_{AB}}{RTN_A} \int_{\bar{p}_{A1}}^{\bar{p}_{A2}} d\bar{p}_A \quad (9-16)$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RTz} (\bar{p}_{A1} - \bar{p}_{A2}) \quad (9-17)$$

نمودار این معادله در شکل ۹-۳ آورده شده است.



شکل ۹-۳ نفوذ متقابل با تعداد مول‌های برابر

نفوذ در مخلوط‌های چند جزئی در حالت پایا

معادلات مربوط به نفوذ در سیستم‌های چند جزئی معمولاً خیلی پیچیده می‌شود اما اغلب می‌توان آنها را با به کار بردن یک نفوذپذیری موثر^۱ در معادله (۹-۱۲) ساده نمود.

به این ترتیب که در معادله (۹-۱۲)، به جای $N_A + N_B$ ، $\sum_{i=A}^N N_i$ قرار داده می‌شود که در آن اگر نفوذ هم‌جهت با A باشد، N_i مثبت و اگر در خلاف جهت باشد، منفی خواهد بود و نیز به جای D_{AB} ، $D_{A,m}$ قرار داده می‌شود. در نتیجه:

$$D_{A,m} = \frac{N_A - y_A \sum_{i=A}^n N_i}{\sum_{i=A}^n \frac{1}{D_{Ai}} (y_i N_A - y_A N_i)} \quad (9-)$$

در این رابطه $D_{A,i}$ نفوذپذیری‌های دوتایی هستند.

در حالتی که تمامی N ها به جز N_A صفر هستند، یعنی به غیر از یک جزء بقیه ساکن باشند، معادله (۹-۱۸) به صورت زیر خواهد شد:

1. effective diffusivity

$$D_{A,m} = \frac{1-y_A}{\sum_{i=B}^n \frac{y_i}{D_{A,i}}} = \frac{1}{\sum_{i=B}^n \frac{y'_i}{D_{A,i}}} = \frac{1}{\sum_{i=B}^n \frac{y'_i}{D_{A,i}}} \quad (9-19)$$

در این رابطه y'_i کسر مولی جزء A در مخلوط با فرض عدم وجود جزء A در مخلوط، می باشد.

مثال ۹-۱ گاز اکسیژن (A) در شرایط پایا به داخل گاز مونواکسیدکربن (B) نفوذ می کند در حالی که مونواکسیدکربن نفوذ نمی کند. فشار کل $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ و دما 27°C است. فشار جزئی اکسیژن در دو صفحه با فاصله 2 mm به ترتیب برابر با 1300 و 7500 N/m^2 می باشد. نفوذپذیری در مخلوط معادل $1.87 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ است. شدت نفوذ اکسیژن در هر مترمربع از صفحه را بر حسب kmol/s محاسبه کنید.

حل. معادله (۹-۱۷) را به کار می بریم. $D_{AB} = 1.87 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ، $T = 273 \text{ K}$ ، $R = 8314 \text{ N.m/kmol.K}$ ، $z = 0.02 \text{ m}$ ، $P_t = 10^5 \text{ N/m}^2$ ، $\bar{p}_{A1} = 13 \times 10^2$ ، $\bar{p}_{B1} = 10^5 - 13 \times 10^2 = 87 \times 10^2$ ، $\bar{p}_{A2} = 7500$ ، $\bar{p}_{B2} = 10^5 - 7500 = 92500$. کمیت های فشار بر حسب واحد N/m^2 بیان شده اند.

$$\bar{p}_{B,m} = \frac{\bar{p}_{B1} - \bar{p}_{B2}}{\ln(\bar{p}_{B1}/\bar{p}_{B2})} = \frac{(87 - 92500)(10^2)}{\ln(87/92500)} = 90200 \text{ N/m}^2$$

$$N_A = \frac{D_{AB} P_t}{RTz \bar{p}_{B,m}} (\bar{p}_{A1} - \bar{p}_{A2}) = \frac{(1.87 \times 10^{-5})(10^5)(13 - 7500)(10^2)}{8314(273)(0.02)(90200 \times 10^2)}$$

$$= 2.97 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{s}$$

مثال ۹-۲ در مثال ۹-۱، اگر گازی که نفوذ نمی کند، مخلوط متان (B) و هیدروژن (C) به نسبت حجمی $2:1$ باشد، مطلوب است محاسبه شدت نفوذ اکسیژن (A). نفوذپذیری اکسیژن در هیدروژن $D_{O_2-H_2} = 7.99 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ و در متان $D_{O_2-CH_4} = 1.86 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ است.

حل. در این حالت معادله (۹-۱۲) به معادله (۹-۱۷) تبدیل می‌شود و همان‌طور

که در مثال ۹-۱ گفته شده داریم: $p_t = 1.0 \text{ N/m}^2$ ، $T = 273 \text{ K}$ ، $\bar{p}_{A1} = 13 \times 10^3$ ،

$\bar{p}_{A2} = 7500$ ، $\bar{p}_{i,m} = 9.02 \times 10^3$ و واحد همگی N/m^2 است. $z = 0.02 \text{ m}$ ،

$R = 8314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{kmolK}}$ در معادله (۹-۱۹) داریم $y_B' = \frac{2}{(2+1)} = 0.667$ و

بنابراین: $y_C' = 1 - 0.667 = 0.333$

$$D_{A,m} = \frac{1}{y_B'/D_{AB} + y_C'/D_{A,C}} = \frac{1}{0.667/(1.86 \times 10^{-5}) + 0.333/(6.99 \times 10^{-5})}$$

$$= 2.46 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

بنابراین معادله (۹-۱۷) خواهد شد:

$$N_A = \frac{(2.46 \times 10^{-5})(1300 - 7500)}{8314(273)(0.02)(9.020)} = 3.91 \times 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

جدول ۹-۱ نفوذپذیری گازها در فشار یک اتمسفر 1.013 kN/m^2

سیستم	دما، °C	نفوذپذیری، $\text{m}^2/\text{s} \times 10^5$
$\text{CH}_4 - \text{H}_2$	۰	۶.۲۵
$\text{N}_2 - \text{O}_2$	۰	۱.۸۱
$\text{O}_2 - \text{CO}$	۰	۱.۸۵
$\text{O}_2 - \text{CO}_2$	۰	۱.۳۹
هوا - NH_3	۰	۱.۹۸
هوا - H_2O	۲۵.۹	۲.۵۸
	۵۹.۰	۳.۰۵
هوا - اتانول	۰	۱.۰۲
هوا - نرمال بوتانول	۲۵.۹	۰.۸۷
	۵۹.۰	۰.۷۴
هوا - انیل استات	۲۵.۹	۰.۸۷
	۵۹.۰	۱.۰۶
هوا - آنیلین	۲۵.۹	۰.۷۴
	۵۹.۰	۰.۹۰
هوا - کلروبنزن	۲۵.۹	۰.۷۴
	۵۹.۰	۰.۹۰
هوا - تولوئن	۲۵.۹	۰.۸۶
	۵۹.۰	۰.۹۲

۹-۴ نفوذپذیری گازها

نفوذپذیری و یا ضریب نفوذ، D خاصیتی از سیستم است که به دما، فشار و ماهیت اجزاء سازنده سیستم بستگی دارد. ابعاد نفوذپذیری را می‌توان بر اساس تعریف آن، یعنی براساس معادله (۹-۱) به صورت $\frac{\text{طول}^2}{\text{زمان}}$ بدست آورد. غالباً در منابع D با واحد $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ گزارش می‌شود. در سیستم SI با واحد $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ گزارش می‌شود. چند نمونه از مقادیر ضریب نفوذ در جدول ۹-۱ آورده شده‌است و فهرست کاملتری از این ضرایب را می‌توان در کتاب The chemical Engineers' Handbook تالیف Perry پیدا نمود.

در صورتی که داده‌های تجربی در دسترس نباشند، مقادیر D را می‌توان براساس نظریه جنبشی گازها تخمین زد. به این منظور می‌توان از روش ویلکی - لی^۱ که اصلاح شده روش هرشفلدر - برد - اسپاتز^۲ است برای تخمین ضریب نفوذ در مخلوطهای گازی غیرقطبی یا مخلوطی از یک گاز غیرقطبی و یک قطبی استفاده نمود یعنی:

$$D_{AB} = \frac{10^{-4} (1.084 - 0.249 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}) T^{1.75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{p_t (r_{AB})^2 f(kT / \epsilon_{AB})} \quad (9-20)$$

در این رابطه داریم:

$$\frac{\text{m}^2}{\text{s}} = D_{AB} \text{ نفوذپذیری}$$

$$T = \text{دمای مطلق، K}$$

$$M_A, M_B = \text{جرم مولکولی A و B بر حسب kg/kmol}$$

$$p_t = \text{فشار مطلق، N/m}^2$$

$$r_{AB} = \text{فاصله دو مولکول به هنگام برخورد، nm} = \frac{(r_A + r_B)}{2}$$

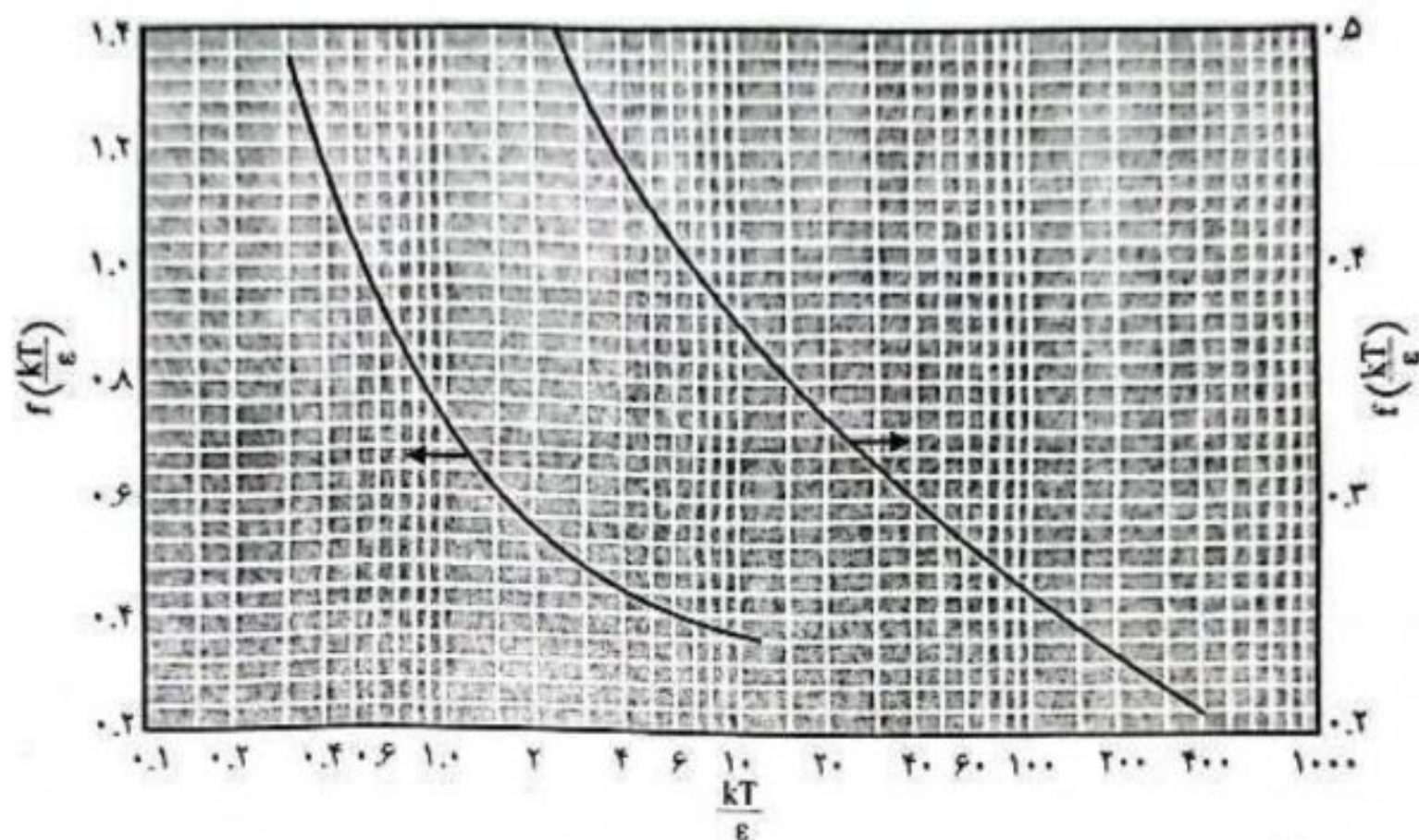
$$\epsilon_{AB} = \text{انرژی جاذبه مولکولی} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

$$k = \text{ثابت بولتزمن}$$

1. Wilke - lee

2. Hirschfelder - Bird - spotz

$f(kT/\epsilon_{AB}) =$ تابع برخورد که از شکل ۹-۴ به دست می آید.



شکل ۹-۴ تابع برخورد برای نفوذ

مقادیر ϵ و r ، نظیر آنچه که در جدول ۹-۲ مشاهده می شود، با استفاده از خواص دیگری از گازها مانند ویسکوزیته قابل محاسبه است. برحسب ضرورت، برای هر سازنده خالص می توان با استفاده از داده های تجربی مقادیر ϵ و r را به طریق زیر تخمین زد:

$$r = 1.18 V^{1/3} \quad (9-21)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = 1.21 T_b \quad (9-22)$$

که در آن V حجم مولال مایع در نقطه جوش نرمال (فشار ۱ atm) برحسب $\frac{m^3}{kmol}$ (از جدول ۹-۳ استفاده کنید) و T_b نقطه جوش نرمال بر حسب کلوین است.

جدول ۹-۲ ثابت‌های نیروی بین گازها که از داده‌های ویسکوزیته به دست آمده

گاز	$\frac{\epsilon}{k}, K$	r, nm	گاز	$\frac{\epsilon}{k}, K$	r, nm	گاز	$\frac{\epsilon}{k}, K$	r, nm
هوا	۷۸٫۶	۰٫۳۷۱۱	C_3H_8	۲۳۷٫۱	۰٫۵۱۱۸	H_2S	۳۰۱٫۱	۰٫۳۶۲۳
CCl_4	۳۲۲٫۷	۰٫۵۹۴۷	C_6H_6	۴۱۲٫۳	۰٫۵۳۴۹	NH_3	۵۵۸٫۳	۰٫۲۹۰۰
CH_3OH	۴۸۱٫۸	۰٫۳۶۲۶	Cl_2	۳۱۶	۰٫۴۲۱۷	NO	۱۱۶٫۷	۰٫۳۴۹۲
CH_4	۱۴۸٫۶	۰٫۳۷۵۸	HCl	۲۴۴٫۷	۰٫۳۳۳۹	N_2	۷۱٫۴	۰٫۳۷۹۸
CO	۹۱٫۷	۰٫۳۶۹۰	HC	۱۰۲٫۲	۰٫۲۵۵۱	N_2O	۲۳۲٫۴	۰٫۳۸۲۸
CO_2	۱۹۵٫۲	۰٫۳۹۴۱	H_2	۵۹٫۷	۰٫۲۸۲۷	O_2	۱۰۶٫۷	۰٫۳۴۶۷
CS_2	۴۶۷	۰٫۴۴۸۳	H_2O	۸۰۹٫۱	۰٫۲۶۴۱	SO_2	۳۳۵٫۴	۰٫۴۱۱۲
C_2H_2	۲۱۵٫۷	۰٫۴۴۴۳						

در استفاده از جدول ۹-۳ سهم هریک از اتمهای سازنده یک مولکول باید باهم جمع شود.

جدول ۹-۳ حجم‌های اتمی و مولکولی

حجم مولکولی $\frac{m^3}{kmol} \times 10^3$	حجم اتمی $\frac{m^3}{اتم} \times 10^3$	حجم مولکولی $\frac{m^3}{kmol} \times 10^3$	حجم اتمی $\frac{m^3}{اتم} \times 10^3$	حجم مولکولی $\frac{m^3}{kmol} \times 10^3$	حجم اتمی $\frac{m^3}{اتم} \times 10^3$
۴۸٫۴	۹٫۹۴	۴۴٫۸	۱۵٫۶	۱۴٫۳	۱۴٫۸
۵۳٫۲	۱۱٫۰	۲۳٫۶	۱۰٫۵	۲۵٫۶	۳٫۷
۷۱٫۵	۱۵	۳۶٫۴	۱۲٫۰	۳۱٫۲	۲۴٫۶
	۳۰	۲۵٫۸	۷٫۴	۲۹٫۹	۲۷٫۰
		۱۸٫۹	۹٫۱	۳۰٫۷	۳۷٫۰
		۳۲٫۹	۱۱٫۰	۳۴٫۰	۲۵٫۶
		۵۱٫۵	۱۲٫۰		

به این ترتیب برای تولوئن با فرمول C_7H_8 داریم:

$$U = 7(0.148) + 8(0.037) - 0.15 = 0.1182$$

مثال ۹-۳ محاسبه نفوذپذیری بخار اتانول (A) C_2H_5OH در هوا (B)

در فشار ۱ atm و دمای °C.

حل. در این مثال $T = 273K$ ، $p_t = 1013 \frac{kN}{m^2}$ ، $M_A = 46.07$ و

$M_B = 29$. حال مقادیر r و $\frac{\epsilon}{k}$ را با توجه به معادلات (۹-۲۱) و (۹-۲۲) تخمین می‌زنیم. برای این منظور با توجه به جدول ۹-۳ داریم:

$$v_A = 2(0.148) + 6(0.037) + 0.074 = 0.592$$

در نتیجه: $r_A = 1.18(0.592)^{\frac{1}{3}} = 0.46 nm$. نقطه جوش نرمال اتانول برابر است با

$$T_{b,A} = 351.4K \text{ و } \frac{\epsilon_A}{k} = 1.21(351.4) = 425 \text{ بنابراین:}$$

$$\begin{aligned} r_{AB} &= \frac{0.46 + 0.3711}{2} = 0.416 \\ \frac{\epsilon_{AB}}{k} &= \sqrt{425(78.6)} = 170.7 \\ \frac{kT}{\epsilon_{AB}} &= \frac{273}{170.7} = 1.599 \end{aligned}$$

با توجه به شکل ۹-۴ خواهیم داشت:

$$f\left(\frac{kT}{\epsilon_{AB}}\right) = 0.595 \quad \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} = 0.237$$

و با توجه به معادله (۹-۲۰) داریم:

$$\begin{aligned} D &= \frac{10^{-4} [1.084 - 0.249(0.237)] (273^{\frac{3}{2}}) (0.237)}{(1013 \times 10^3) (0.416)^2 (0.595)} \\ &= 1.05 \times 10^{-9} m^2/s \end{aligned}$$

مقدار تجربی (جدول ۹-۱) برابر با $1.2 \times 10^{-9} m^2/s$ است که تفاوت آن با مقدار محاسباتی ناچیز می‌باشد.

معادله (۹-۲۰) نشان می‌دهد که D تقریباً با توان $\frac{3}{2}$ تغییرات دمای مطلق $(T^{\frac{3}{2}})$

تغییر می‌کند و با تغییرات فشار نسبت عکس دارد.

ضریب نفوذ گازها در خودشان^۱ را می‌توان به‌طور تجربی با تکنیکهای خیلی خاص نظیر ردیابهای رادیواکتیو اندازه‌گیری نمود. همین طور این کمیت را می‌توان با

مساوی قرار دادن A و B در معادله (۹-۲۰) تخمین زد.

۹-۵ نفوذ مولکولی در مایعات

لازمه انتگرال گیری از معادله (۹-۴) و رسیدن به معادله (۹-۹) این است که فرض شود در طول مسیر نفوذ، D_{AB} و C ثابت هستند. این فرض برای مخلوطهای دوتایی گازی صادق است اما در حالتی که با مایع سروکار داریم، هر دو کمیت مذکور می توانند به طور قابل ملاحظه ای با غلظت تغییر کنند. با این وجود، به دلیل دانش بسیار کم ما در مورد D ، معمولاً از معادله (۹-۹) همراه با یک مقدار میانگین از C استفاده می شود. در این صورت معادله (۹-۹) به صورت زیر نوشته می شود:

$$N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \frac{D_{AB}}{z} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} \ln \frac{N_A / (N_A + N_B) - x_{A2}}{N_A / (N_A + N_B) - x_{A1}} \quad (9-23)$$

در این معادله ρ و M به ترتیب دانسیته و وزن مولکولی محلول است. نظیر گازها، در اینجا نیز مقدار $\frac{N_A}{N_A + N_B}$ باید براساس شرایط مسئله معین گردد. در غالب حالات نظیر آنچه که برای گازها گفته شد با یکی از حالات زیر مواجه خواهیم بود:
الف) نفوذ پایای A در جزء ساکن B.

در این حالت، ثابت $N_A =$ و $N_B = 0$ ، بنابراین:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z x_{BM}} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (9-24)$$

که در آن:

$$x_{BM} = \frac{x_{B2} - x_{B1}}{\ln(x_{B2} / x_{B1})} \quad (9-25)$$

ب) نفوذ متقابل با شدت مولی یکسان در حالت پایا.

در این حالت ثابت $N_A = -N_B =$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z} (C_{A1} - C_{A2}) = \frac{D_{AB}}{z} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (9-26)$$

مثال ۹-۴ مطلوب است محاسبه شدت نفوذ اسیداستیک (A) در فیلم ساکنی از محلول آب (B) به ضخامت ۱mm در دمای 17°C با این شرط که غلظت در طرفین فیلم به ترتیب ۹ و ۳ درصد وزنی از اسید باشد. ضریب نفوذ اسیداستیک در محلول $0.95 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ است.

حلی. برای حل مسئله از معادله (۹-۲۴) استفاده می‌کنیم. در اینجا داریم:

$M_B = 18.02$ ، $M_A = 60.03$ ، $z = 0.01 \text{ m}$ و در دمای 17°C ، دانسیته محلول ۹ برابر با 1012 kg/m^3 است. بنابراین:

$$x_{A1} = \frac{0.9/60.03}{0.9/60.03 + 0.91/18.02} = \frac{0.015}{0.052} = 0.288 \quad \text{کسر مولی اسیداستیک}$$

$$x_{B1} = 1 - 0.288 = 0.712 \quad \text{کسر مولی آب}$$

$$M = \frac{1}{0.052} = 19.21 \text{ kg/kmol}, \quad \frac{\rho}{M} = \frac{1012}{(19.21)} = 52.7 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

به طور مشابه، دانسیته محلول ۳ برابر با 1003.2 kg/m^3 است و $x_A = 0.092$.

$$\frac{\rho}{M} = 54.5, \quad M = 18.40, \quad x_B = 0.998$$

$$\left(\frac{\rho}{M}\right)_{av} = \frac{52.7 + 54.5}{2} = 53.6 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad \text{و} \quad x_{BM} = \frac{0.998 - 0.712}{\ln(0.998/0.712)} = 0.980$$

با توجه به معادله (۹-۲۴) داریم:

$$N_A = \frac{0.95 \times 10^{-9}}{0.01(0.980)} 53.6 (0.288 - 0.092) = 1.18 \times 10^{-6} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

۹-۶ ضریب نفوذ در مایعات

ابعاد کمیت ضریب نفوذ در مایعات مشابه ضریب نفوذ در گازها یعنی $\frac{\text{طول}^2}{\text{زمان}}$ است. لیکن برخلاف گازها، ضریب نفوذ در مایعات به طور محسوسی با غلظت تغییر می‌کند. ضریب نفوذ برخی از مواد در مایعات در جدول ۹-۴ آورده شده است.

برای تخمین مقدار ضریب نفوذ مواد در مایعات، در حالتی که با محلول‌های

رقيق و غيرالکترولیتی سروکار داشته باشیم، می توان از رابطه تجربی ویلکی^۱ و چانگ^۲ استفاده نمود:

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{(117.3 \times 10^{-8})(\phi M_B)^{1/2} T}{\mu v_A^{1/2}} \quad (9-26)$$

که در آن:

D_{AB}° = ضریب نفوذ A در محلول رقیق A در حلال B، m^2/s

M_B = وزن مولکولی حلال، $kg/kmol$

T = دما، K

μ = گرانیوی محلول، $kg/m.s$

v_A = حجم مولی حل شده در نقطه جوش نرمال، $m^3/kmol$

= ۰.۷۵۶٪ برای آب به عنوان حل شده

ϕ = ضریب تجمع^۳ حلال

= ۰.۲۲۶ برای آب به عنوان حلال

= ۰.۱۹ برای متانول به عنوان حلال

= ۰.۱۵ برای اتانول به عنوان حلال

= ۰.۱۰ برای حلال غیرمجموع^۴ نظیر بنزن و اتیل اتر

به جای v_A می توان از مقادیر واقعی و یا مقادیری تخمینی که در جدول ۳-۹ آورده شده (به جز وقتی که آب به عنوان جسم حل شده نفوذ کننده است)، استفاده نمود. مقدار ضریب تجمع حلال را فقط وقتی که ضرایب نفوذ در آن حلال به طور تجربی اندازه گیری شده باشند، می توان تخمین زد.

به دلیل تغییرات ویسکوزیته با غلظت و نیز به دلیل تغییرات درجه غیرایده ال بودن محلول، ضریب نفوذ در محلول های غلیظ نسبت به ضریب نفوذ در محلول های رقیق متفاوت بوده و از رابطه زیر به دست می آید:

$$D_A \mu = (D_{BA}^{\circ} \mu_A)^{x_A} (D_{AB}^{\circ} \mu_A)^{x_B} \left(1 + \frac{d \log \gamma_A}{d \log x_A} \right) \quad (9-27)$$

1. Wilke

4. unassociated solvent

2. Chang

3. association factor

جدول ۹-۴ ضریب نفوذ در مایعات برای مثال مقدار D برای نفوذ Cl_2 در آب برابر با $1.26 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ است

حل شونده	حلال	دما (°C)	غلظت حل شده kmol/m^3	ضریب نفوذ $\text{m}^2/\text{s} \times 10^9$	حل شونده	حلال	دما (°C)	غلظت حل شده kmol/m^3	ضریب نفوذ $\text{m}^2/\text{s} \times 10^9$
Cl_2	آب	۱۶	۰.۱۲	۰.۱۲۶	NaCl	آب	۱۸	۰.۰۵	۱.۲۶
HCl	آب	۵	۹	۲.۷	متانول	آب	۱۵	۰	۱.۲۱
				۱.۸	اسیداستیک	آب	۱۲.۵	۱.۰	۱.۲۴
		۱۰	۹	۳.۳				۳.۰	۱.۳۶
			۲.۵	۲.۵	اتانول	آب	۱۰	۳.۷۵	۱.۵۴
		۱۶	۰.۵	۲.۴۴				۰	۱.۲۸
NH_3	آب	۵	۳.۵	۱.۲۴				۰.۱	۰.۸۲
		۱۵	۱.۰	۱.۷۷				۱.۰	۰.۹۱
CO_2	آب	۱۰	۰	۱.۴۶				۰	۰.۹۶
		۲۰	۰	۱.۷۷				۰.۰۵	۰.۵۰
بوتانول	آب	۱۵	۰	۰.۷۷				۲.۰	۰.۸۳
کلروفرم	اتانول	۲۰	۲.۰	۱.۲۵				۱۶	۰.۹۰
					CO_2	اتانول	۱۷	۰	۲.۲

در این رابطه D_{AB}° ضریب نفوذ A در محلول بی‌نهایت رقیق از A در حلال B و D_{BA}° ضریب نفوذ B در محلول بی‌نهایت رقیق از B در حلال A است. ضریب فعالیت γ_A را می‌توان از داده‌های تعادلی بخار - مایع به صورت نسبت (در فشارهای معمولی) فشار جزئی واقعی A در فاز بخار در تعادل با فاز مایع به غلظت x_A ، به فشار جزئی آن در حالت ایده‌آل به دست آورد. یعنی:

$$\gamma_A = \frac{\bar{p}_A}{x_A p_A} = \frac{y_A A P_t}{x_A p_A} \quad (9-28)$$

جمله مشتقی $\frac{(d \log \gamma_A)}{(d \log x_A)}$ را می‌توان به صورت ترسیمی به عنوان شیب منحنی $\log \gamma_A$ نسبت به $\log x_A$ به دست آورد.

مثال ۹-۵ مطلوب است تخمین ضریب نفوذ مانیتول با فرمول $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ [و یا $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$] در محلول رقیق آن با آب در

دمای 20°C ، نتیجه تخمین را با مقدار واقعی یعنی $0.56 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ مقایسه کنید.
 حل. با توجه به داده‌های جدول ۹-۳ داریم:

$$v_A = 0.148(6) + 0.037(14) + 0.074(6) = 0.185$$

برای آب به عنوان حلال داریم $\phi = 226$ ، $M_B = 18.02$ و $T = 293\text{K}$. برای محلول‌های رقیق، ویسکوزیته μ را می‌توان برابر با ویسکوزیته آب یعنی 0.01005 kg/ms در نظر گرفت. در این صورت با توجه به معادله (۹-۲۶) خواهیم داشت:

$$D_{AB} = \frac{(1173 \times 10^{-18}) [226(18.02)]^{2/3} (293)}{0.01005 (0.185)^{1/3}} = 0.601 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

مثال ۹-۶ مطلوب است محاسبه ضریب نفوذ مانتول در محلول رقیق آن با آب در دمای 70°C و مقایسه جواب با مقدار تجربی یعنی $0.56 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

حل. در دمای 20°C مقدار تجربی ضریب نفوذ $D_{AB} = 0.56 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ و $\mu = 1.005 \times 10^{-3} \text{ kg/m}$ بوده و در 70°C گرانیروی آب $0.61 \times 10^{-3} \text{ kg/ms}$ است. معادله (۹-۲۶) نشان می‌دهد که $\frac{D_{AB}\mu}{T}$ باید ثابت باشد. بنابراین: در دمای 70°C داریم: $D_{AB} = 1.62 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

۹-۷ کاربردهای نفوذ مولکولی

در حالتی که یک سیال ساکن بوده و یا دارای حرکت آرام باشد از روابطی که در این فصل ارائه شد می‌توان برای محاسبه ضریب نفوذ و انتقال جرم براساس نفوذ مولکولی استفاده کرد. اما در مثالهای واقعی، سیال غالباً در حرکت بوده و نیز حرکت آن در هم است و در چنین حالتی استفاده از روابط مربوط به نفوذ مولکولی برای محاسبات انتقال جرم صحیح نمی‌باشد. البته حتی در حالاتی که با حرکت‌های درهم مواجه هستیم امکان دارد که در نقاطی از سیال جریان آرام باشد. مثلاً تکه جامدی از یک نمک را در نظر بگیرید که در مسیر جریان درهمی از یک حلال قرار دارد. پدیده انتقال جرم در لایه

نازکی از سیال که در اطراف جسم جامد قرار گرفته براساس نفوذ مولکولی قابل توجیه است چرا که در محل تماس سیال با جامد، سرعت سیال صفر بوده و در ضخامت کوچکی نیز این سرعت بسیار کم است به نحوی که در این فاصله جریان سیال آرام بوده و روابط نفوذ مولکولی در این ناحیه صادق است. اما در خارج از آن به دلیل آنکه جریان درهم است، آن روابط صادق نیستند. بنابراین در بسیاری از مثالهای عملی عامل اصلی انتقال جرم نفوذ مولکولی نیست و نقش اصلی در انتقال جرم را جریانهای گردابی بازی می کنند. در چنین حالاتی شار انتقال جرم بر حسب ضرایب انتقال جرم توصیف می شود که موضوع فصل آینده است.

مرز می باشد. مانند تبخیر آب از روی قطره آبی که در حجم بسیار بزرگی از هوا در حال سقوط است. اما در حالتی که انتقال جرم در مسیر کونااهی صورت می گیرد که غلظت در آن متغیر است، آنگاه باید از یک غلظت متوسط $\bar{C}_A$ ، به عنوان، غلظت نقطه انتهای انتقال جرم، استفاده کرد.

F در معادله (۱۰-۱) یک ضریب انتقال جرم محلی است و برای هر مکان خاص از سطح فصل مشترک دو فاز تعریف می شود. از آنجا که مقدار F به طبیعت محلی سیال در حال حرکت بستگی دارد و ممکن است این طبیعت از نقطه ای به نقطه ای دیگر فرق کند، بنابراین گاهی در معادله (۱۰-۱) بجای F از مقدار متوسط آن یعنی F_{av} همراه با مقادیر ثابت C_{A1} و C_{A2} استفاده می شود. اگر مقدار C_{A1} و C_{A2} نیز در نقاط مختلف تغییر کند، آنگاه باید تغییرات آنها را نیز در محاسبه شار و F_M منظور نمود.

با آنکه در سیستم های چندجزئی برهم کنش های مهمی می تواند بین اجزاء تشکیل دهنده سیستم وجود داشته باشد که استفاده از شکل معادلات مربوط به سیستم های دوجزئی برای آنها دقیق نباشد، با این حال برای سیستم های چندجزئی نیز با تقریب کافی می توان از معادله (۱۰-۱) استفاده کرد با این تغییر که بجای $N_A + N_B$ باید $\sum_{i=1}^n N_i$ را جایگزین نمود که در آن n معرف تعداد اجزاء تشکیل دهنده سیستم است.

در فصل نهم دو حالت مختلف برای انتقال جرم در نظر گرفته و بحث شد. یکی انتقال یک جزء به درون یک محیط ساکن و دیگری نفوذ متقابل اجزاء با شدت مولی یکسان. در این دو حالت، برای بیان شار انتقال جرم می توان از رابطه کلی زیر که رابطه ای بین نیروی راننده جرم (یعنی اختلاف غلظت) و شار است استفاده نمود:

$$(10-2) \quad (\text{اختلاف غلظت}) (\text{ضریب}) = \text{شار}$$

از آنجا که غلظت را می توان به شکل های مختلفی تعریف کرد، بنابراین در رابطه بالا «ضریب» کمیت های متنوعی خواهد شد که نمونه هایی از آن در حالات مختلف زیر آورده شده است:

حالت اول، انتقال جزء A به داخل جزء ساکن B [یعنی $N_B = 0$ و $\frac{N_A}{N_A + N_B} = 1$]

$$K_G(\bar{P}_{A1} - \bar{P}_{A2}) = K_y(y_{A1} - y_{A2}) = K_C(C_{A1} - C_{A2}) \quad (10-3) \text{ برای گازها}$$

$$N_A = K_X(x_{A1} - x_{A2}) = K_L(C_{A1} - C_{A2}) \quad (10-4) \text{ برای مایعات}$$

حالت دوم، انتقال متقابل اجزاء با شدت مولی یکسان [یعنی $N_A = -N_B$ و

$$\frac{N_A}{N_A + N_B} = \infty$$

$$K'_G(\bar{P}_{A1} - \bar{P}_{A2}) = K'_y(y_{A1} - y_{A2}) = K'_C(C_{A1} - C_{A2}) \quad (10-5) \text{ برای گازها}$$

$$N_A = K'_X(x_{A1} - x_{A2}) = K'_L(C_{A1} - C_{A2}) \quad (10-6) \text{ برای مایعات}$$

باید توجه داشت که علاوه بر شرایط عنوان شده برای استفاده از معادلات (10-3) الی

(10-6)، شرایط محدود کننده دیگری نیز وجود دارد و آن اینکه ضرایبی که در معادله

(10-3) و معادله (10-4) وجود دارند، معمولاً وقتی مفید هستند که شدت انتقال جرم

کم باشد. معمولاً می توان ضریب انتقال جرم F را به ضریب K مربوط کرد. برای

اینکار، به عنوان مثال در مورد گازها می توان در معادله (9-12) بجای $\frac{D_{AB}P_t}{RTz}$ ، F را

قرار داد و K_G را در معادله (9-17) بجای $\frac{D_{AB}P_t}{RTz\bar{P}_{B,M}}$ جایگزین نمود. به این ترتیب

نتیجه می شود: $\frac{D_{AB}P_t}{RTz\bar{P}_{B,M}}$ با روشی مشابه می توان تبدیلاتی را که در جدول 10-1

آورده شده، به دست آورد. از آنجا که در معادله (9-4) جمله مربوط به جریان توده

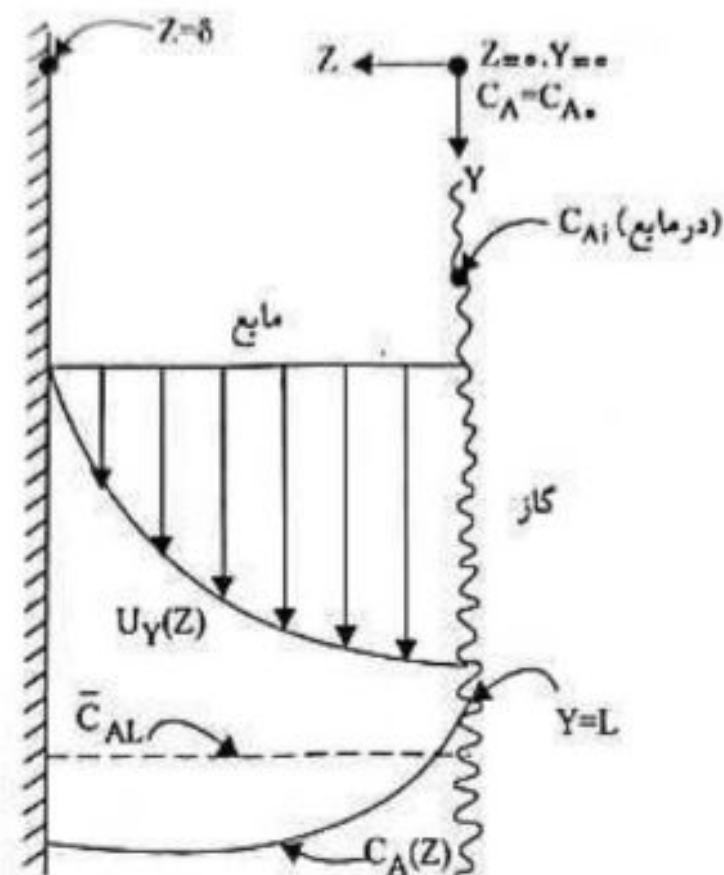
سیال یعنی $N_A + N_B$ برای جریانهای متقابل با شدت مولی یکسان صفر است،

در نتیجه برای گازها $F = K'_y$ و برای مایعات $F = K'_X$ و در این حالت معادلات

(10-5) و (10-6) با معادله (10-1) یکی خواهند شد. در بسیاری از مواقعی که کمیت

$\frac{N_A}{(N_A + N_B)}$ نه واحد بوده اند و نه نامتناهی (∞)، با این وجود داده های انتقال جرم

بر حسب ضرایب نوع K ارائه شده است و به شرایط محدود کننده توجه نشده است.



شکل ۱-۱۰ لایه نازک ریزان مایع

حال می‌خواهیم ضریب انتقال جرم K_L بین گاز و مایع را در حالتی که طول لایه ریزان مایع L باشد محاسبه کنیم. فرضیاتی که در این مسئله مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارتند از:

- الف) به هنگام انحلال A در مایع هیچگونه واکنش شیمیایی رخ نمی‌دهد.
- ب) هیچیک از متغیرها (غلظت و سرعت) در جهت X (عمود بر صفحه کاغذ در شکل ۱-۱۰) تغییر نمی‌کنند.
- پ) شرایط حاکم بر مسئله پایا است و در نتیجه تغییر کلیه متغیرها با زمان صفر است.

- ت) شدت جذب گاز در مایع بسیار کم است به عبارت دیگر سرعت حرکت A در جهت Z و در فاز مایع (حرکت A به دلیل نفوذ مولکولی) تقریباً صفر است.
- ث) نفوذ A در جهت Y در مقایسه با حرکت روبه پائین A (به دلیل حرکت توده سیال) قابل چشم‌پوشی است.

ج) کلیه خواص فیزیکی نظیر D_{AB} ، ρ و μ ثابت هستند.

چ) مقدار نفوذ جزء A در جهت Y در مقایسه با مقداری که همراه جریان مایع در این جهت منتقل می‌شود، بسیار ناچیز است. بدون آنکه بخواهیم به اثبات برسائیم،