به نام پروردگار یکتا

اصول عملیات واحد

(جلسه سوم)

مدرس: عباسی

دانشکده فنی شهید رجایی شیراز

* اثر دما و فشار بر ضریب نفوذ در گازها :

$$D_{AB} \propto \frac{T^{3/2}}{P\,\Omega_D} \Rightarrow \frac{D_{AB_2}}{D_{AB_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2}\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{\Omega_{D1}}{\Omega_{D_2}}\right) \xrightarrow[\text{کم باشد}]{\Delta T \text{ اگر}} D_{AB} \propto T^{3/2}/P$$

$$D_{AB} = \frac{2\times10^{-22}\,(1.084-0.249)\sqrt{\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}}\,T^{3/2}}{P_t\,(S_{AB})^2\,\Omega_D} \quad \sqrt{\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}} \rightarrow \text{kg/kgmol}$$

D_{AB} : m^2/s

P_t : P_a

S_{AB} : m — مقدار جدایی دو اتم هنگام برخورد

Ω_D : تابع برخورد

مثال: ضریب نفوذ CO_2 در He در دمای 3.2 °C و فشار اتمسفر برابر با $5.31\times10^{-5}\ m^2/s$ است. مقدار ضریب نفوذ CO_2 در He را در دمای > 225 °C و فشار اتمسفر تعیین بزنید.

پاسخ:

$T_1 = 3.2 + 273 = 276.2\ K \Rightarrow \left(\frac{kT}{\varepsilon_{AB}}\right)_1 = 6.18 \Rightarrow \Omega_{D_1} = 0.8078$

$T_2 = 225 + 273 = 498\ K \Rightarrow \left(\frac{kT}{\varepsilon_{AB}}\right)_2 = 11.15 \Rightarrow \Omega_{D_2} = 0.7334$

$$\Rightarrow \frac{D_{AB_2}}{D_{AB_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2}\left(\frac{\Omega_{D_1}}{\Omega_{D_2}}\right) \Rightarrow D_{AB_2} = 14.16\times10^{-5}\ m^2/s$$

$$\frac{T}{\frac{\varepsilon_{AB}}{k}} = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$$

ضریب نفوذ در مایعات

برای محلول‌های رقیق، رابطه‌ی Wilk - Chang ارائه شده است:

$$D_{AB} = \frac{(117.3\times10^{-18})(\phi M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}}$$

- D_{AB}: m^2/s
- ϕ: ضریب تجمع حلال
- M_B: جرم مولکولی حلال، $kg/kgmol$
- T: K
- μ: ویسکوزیته‌ی محلول، $kg/m.s$
- V_A: حجم مولی در نقطه‌ی جوش نرمال، $m^3/kgmol$

$$\phi = \begin{cases} 2.26 & \text{آب به عنوان حلال} \\ 1.9 & \text{متانول به عنوان حلال} \\ 1.5 & \text{اتانول به عنوان حلال} \\ 1.0 & \text{حلال‌های غیر مجتمع} \end{cases}$$

مثال: ضریب نفوذ کربن تتراکلرید را در متانول در دمای $150^\circ C$ محاسبه نمایید.

پاسخ: $\phi = 1.9$

$$M_B = 12 + 4\times1 + 16 = 32$$

$$V_A = V_C + 4V_{Cl} = 0.0148 + 4\times0.0246 = 0.1132$$

$$\mu_B = 0.65\times10^{-3}$$

$$\Rightarrow D_{AB} = \frac{(117.3\times10^{-18})(1.9\times32)^{1/2}(273+150)}{(0.65\times10^{-3})(0.1132)^{0.6}} = 1.498\times10^{-9}\ m^2/s$$

جدول (۳-۷) : حجم های اتمی و مولکولی

بر حسب ($cm^3/gmol$)

حجم اتمی		حجم مولکولی	
کربن	۱۴/۸	H_2	۱۴/۳
هیدروژن	۳/۷	O_2	۲۵/۶
کلر	۲۴/۶	N_2	۳۱/۲
برم	۲۷/۰	هوا	۲۹/۹
ید	۳۷/۰	CO	۳۰/۷
گوگرد	۲۵/۶	CO_2	۳۴/۰
ازت(در بندهای دوگانه)	۱۵/۶	SO_2	۴۴/۸
ازت در آمینهای نوع اول	۱۰/۵	NO	۲۳/۶
ازت در آمینهای نوع دوم	۱۲/۰	N_2O	۳۶/۴
اکسیژن در ترکیبات(بجز استثناهای زیر)	۷/۴	NH_3	۲۵/۸
اکسیژن در متیل استرها	۹/۱	H_2O	۱۸/۹
اکسیژن در استرهای بالاتر	۱۱/۰	H_2S	۳۲/۹
اکسیژن در اسیدها (–OH)	۱۲/۰	CoS	۵۱/۵
اکسیژن در متیل اترها	۹/۹	Cl_2	۴۸/۴
اکسیژن در اترهای بالاتر	۱۱/۰	P	۳۷
برای حلقه بنزن : تفریق شود	۱۵	I	۳۷
برای حلقه نفتالین : تفریق شود	۳۰	F	۸۷
برای حلقه چهارتایی : تفریق شود	۸/۵		
برای حلقه پنج تایی : تفریق شود	۱۱/۵		

مثال: ضریب نفوذ برموفرم ($CHBr_3$) را در محلول رقیق استون در دمای 25°C، $2.9\times10^{-5}\ cm^2/s$ گزارش کرده‌اند. ضریب نفوذ بنزوئیک اسید را در محلول رقیق استون در همان دما به دست آورید.

پاسخ:

$$D_{AB}=\frac{(117.3\times10^{-18})(\phi M_B)^{1/2}T}{\mu V_A^{0.6}}$$

$$D_{CB}=\frac{(117.3\times10^{-18})(\phi M_B)^{1/2}T}{\mu V_C^{0.6}}$$

$$\Rightarrow \frac{D_{CB}}{D_{AB}}=\left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{0.6}$$

$$V_A=V_C+V_H+3V_{Br}=(14.8+3.7+3\times27)\times10^{-3}=0.0995$$

$$V_C=7V_C+6V_H+2V_O-15\times10^{-3}=(7\times14.8+6\times3.7+2\times7.4)\times10^{-3}-15\times10^{-3}=0.1256$$

$$\Rightarrow D_{CB}=2.9\times10^{-9}\left(\frac{0.0995}{0.1256}\right)^{0.6}=2.52\times10^{-9}\ m^2/s$$

* اثر دما بر ضریب نفوذ در مایعات:

$$D_{AB}\propto\frac{T}{\mu}\quad\Rightarrow\quad\frac{D_{AB2}}{D_{AB1}}=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)$$

انتقال جرم در شرایط یکنواخت (سیال ساکن، جریان آرام، جامدات)

* برای یک سیستم دو جزئی داریم:

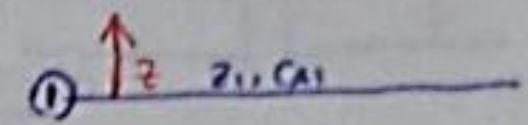
فرض‌ها: ۱- انتقال جرم یک بعدی در جهت z
۲- غلظت کل ثابت

$$N_A = J_A + x_A(N_A+N_B) \Rightarrow \boxed{N_A} = -CD_{AB}\frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A+N_B) = \boxed{-D_{AB}\frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C}(N_A+N_B)}$$

$$\Rightarrow N_A C - C_A(N_A+N_B) = -CD_{AB}\frac{dC_A}{dz} \Rightarrow dz = -CD_{AB}\frac{dC_A}{N_A C + C_A(N_A+N_B)}$$

② $z = z_2$ $C_A = C_{A2}$

① $z = z_1$ $C_A = C_{A1}$



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

N_t ثابت است.

$$\Longrightarrow z_2 - z_1 = CD_{AB}\frac{1}{N_A+N_B}\ln\frac{N_A C - C_{A2}(N_A+N_B)}{N_A C - C_{A1}(N_A+N_B)}$$

$\times N_A$, $\div (z_2-z_1)=z$

$$N_A = \frac{N_A}{N_A+N_B}\frac{CD_{AB}}{z}\ln\left[\frac{\frac{N_A}{N_A+N_B} - x_{A2}}{\frac{N_A}{N_A+N_B} - x_{A1}}\right]$$

برای گازهای ایده‌آل: $C = \frac{P}{RT}$

$$N_A = \frac{N_A}{N_A+N_B}\frac{P_t D_{AB}}{RTz}\ln\left[\frac{\frac{N_A}{N_A+N_B} - \frac{P_{A2}}{P_t}}{\frac{N_A}{N_A+N_B} - \frac{P_{A1}}{P_t}}\right]$$

* پس از تعیین N_A ، مقدار دبی انتقال جرم از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\dot{m}_A = N_A \cdot S \cdot M_A \xrightarrow{\text{ابعاد}} \frac{mol}{m^2 \cdot s} \times m^2 \cdot \frac{g}{g\,mol} = \frac{g}{s}$$

S : سطح مقطع عمود بر مسیر انتقال جرم است.

$$N_A = \frac{N_A}{N_A+N_B} \frac{D_{AB}}{z} \left(\frac{\rho}{M}\right)_{av} \ln \left[\frac{\frac{N_A}{N_A+N_B} - \frac{C_{A2}}{C}}{\frac{N_A}{N_A+N_B} - \frac{C_{A1}}{C}} \right]$$

برای محلول‌ها

$$C = \left(\frac{\rho}{M}\right)_{av}$$

$$\left(\frac{\rho}{M}\right)_{av} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\rho}{M}\right)_1 + \left(\frac{\rho}{M}\right)_2\right]$$

$$M_1 = x_{A1} M_A + x_{B1} M_B$$

$$M_2 = x_{A2} M_A + x_{B2} M_B$$

* پس لازم است N_A تعیین شود. برای این کار باید $\frac{N_A}{N_A+N_B}$ مشخص شود. این کار در برخی حالت های خاص راحت است:

۱- **نفوذ متقابل** (انتقال جرم برابر و در جهت عکس یکدیگر) $\Leftarrow N_A = -N_B$ مثال: نفوذ دو گاز در یکدیگر.

۲- نفوذ در حلال ساکن (عملا انتقال جرم یک جزء) $\Leftarrow N_B = 0$ مثال: تبخیر مایع در گازی که انحلال پذیری ناچیزی دارد.

۳- واکنش روی سطح کاتالیست و استفاده از استوکیومتری واکنش

نفوذ متقابل

$N_A = -N_B \Rightarrow \frac{N_A}{N_A+N_B} =$ تعریف نشده $\Rightarrow$ باید ابتدا رابطه‌ای دیگر به دست آورد.

$N_A = J_A + x_A (N_A + N_B) \Rightarrow N_A = -D_{AB}\frac{dC_A}{dz} \Rightarrow N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -D_{AB}\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A \Rightarrow \boxed{N_A = \frac{D_{AB}}{z}(C_{A1}-C_{A2})}$

$\Rightarrow N_A = \frac{C D_{AB}}{z}(x_{A1}-x_{A2})$

مثال: برای اینکه فشار در تانکی یک خالولهی صنعتی حاوی گاز آمونیاک در حدود 15atm باقی بماند، آن را به هوای محیا متصل میکنند. این کار با اتصال لوله‌ای به قطر ۳ میلی‌متر و طول ۲۰ متر به خالولهی آمونیاک صورت میگیرد. سر دیگر لوله متصل نشده در هوای محیا قرار دارد و دمای کل سیستم 25°C است. نرخ انتقال جرم آمونیاک به اتمسفر چقدر است؟

@ $T = 0°C$, $P = 1atm$ $\rightsquigarrow$ $D_{AB} = 1.98 \times 10^{-5}\ m^2/s$

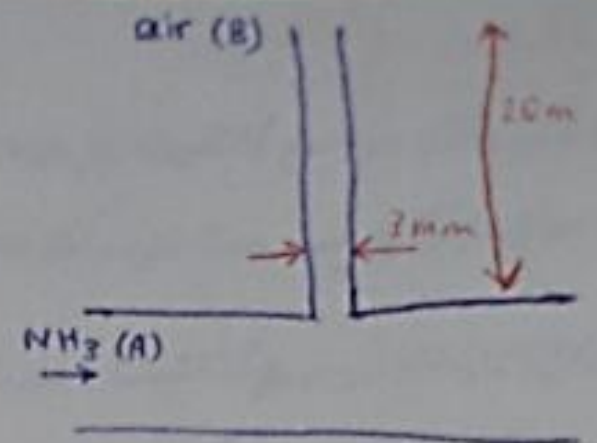
$R = 8.314\ N.m/mol.K$

چون تفوذ در گاز از دو طرف به سمت هم است، پس شرایط تفوذ متقابل برقرار است.

$$N_A = -CD_{AB}\frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B) \rightarrow N_A = \frac{CD_{AB}}{z}(x_{A1} - x_{A2})$$

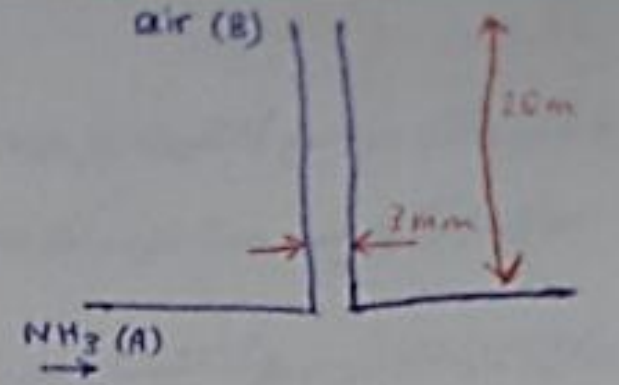
$x_{A2} \simeq 0$ ⇐ چون لوله عمیق است، مقدار انتقال جرم کم است و می‌توان غلظت آمونیاک را در هوا، نادیده گرفت

$$N_A = \frac{CD_{AB}}{z}x_{A1} \xrightarrow[C = \frac{P}{RT}]{\text{فرض گاز ایده‌آل}} N_A = \frac{PD_{AB}x_{A1}}{RTz}$$



چون نفوذ دوگاز ازدوطرف به سمت هم است ، پس شرایط نفوذ متقابل برقرار است.

$$N_A = -CD_{AB}\frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B) \Rightarrow N_A = \frac{CD_{AB}}{z}(x_{A1} - x_{A2})$$



$x_{A2} \simeq 0$ ⇐ چون لوله عمیق است ، مقدار انتقال جرم کم است و می‌توان غلظت آمونیاک را در هوا ، نادیده گرفت

$$N_A = \frac{CD_{AB}}{z}x_{A1} \xrightarrow[C=\frac{P}{RT}]{\text{فرض گاز ایده‌آل}} N_A = \frac{PD_{AB}x_{A1}}{RTz}$$

$$\frac{(D_{AB})_{25^\circ C}}{(D_{AB})_{0^\circ C}} = \left(\frac{25+273}{0+273}\right)^{3/2} \Rightarrow (D_{AB})_{25^\circ C} = 2.26\times10^{-5}\ m^2/s \quad , \quad x_{A1} \simeq 1 \quad \left(x_{A1} = \frac{P_{A1}}{P_t} = \frac{1}{1} = 1\right)$$

$$P_t = 1\,atm = 101325\,Pa \ , \ T = 293K \ , \ z = 20m \ , \ R = 8.314\ \frac{N.m}{gmolK} \Rightarrow N_A = 4.61\times10^{-8}\ kmol/m^2.s$$

$$\Rightarrow \dot{m} = N_A \cdot S \cdot M_A = (4.61\times10^{-8})\left(\frac{\pi}{4}\times(3\times10^{-3})^2\right)\left(17\ \frac{kg}{kgmol}\right) = 1.996\times10^{-8}\ kg/hr$$

تکلیف: ضریب نفوذ بخار استون را در هوا در شرایط دمای صفر درجه سلسیوس و فشار یک اتمسفر به کمک رابطه ویک - لی محاسبه کنید.

تکلیف: ضریب نفوذ کربن دی اکسید در هلیوم در فشار یک اتمسفر و دمای ۳۲ درجه سانتی گراد برابر با $5.31 \times 10^{-5}\ \frac{m^2}{s}$ است. ضریب نفوذ این سیستم را در فشار یک اتمسفر و دمای ۲۲۵ درجه سانتی گراد تخمین بزنید.

تکلیف: ضریب نفوذ $C_6H_{14}O_6$ را در محلول رقیق آب ۲۰ درجه سانتی گراد محاسبه کنید.

مهلت ارسال پاسخ: تا یک هفته پس از ارسال فایل تدریس

ارسال پاسخ به ایمیل:

a.abasi.eng2014@gmail.com

در عنوان ایمیل حتما "تکلیف سوم درس اصول عملیات واحد" نوشته شود.

نام فایل، نام دانشجو باشد.