

انتقال جرم پيسرفته

استاد گرامی

جناب آقای دکتر ارجمند

* فهرست :

← محاسبه ضریب نفوذ

1

• مفاهیم اولیه

2

• محاسبه ضرایب نفوذ DAB

3

• نمودار کلی تعیین ضرایب نفوذ

4

• تئوری نفوذ در گازهایی با دانسیته کم

5

← بیان سیل درونی ملکولهای A و B

6

• مثال

7

• تئوری نفوذ در مایعات دوگانه

8

← یادآوری : نمودار Moody برای تعیین عدد رینولدز

9

← قوانین انتقال

10

* معادلات بقا

11

← ایجاد تغییرات غلظت با تغییرات دما

12

← قانون بقای جرم

13

← قانون بقای مومنتوم (Conservation of Momentum)

14

← قانون بقای انرژی (Conservation of Energy)

15

← معادله انرژی مکانیکی

16

* انتقال جرم در فصل مشترک

17

← قانون بقای جرم در فصل مشترک

18

← قانون بقای انرژی در فصل مشترک

19

← مثال) بررسی قانون بقای جرم در سطح تماس برای عملیات انجماد

20

← قانون بقای مومنتوم در فصل مشترک

21

← قانون بقای انرژی در فصل مشترک

22

← فرم بی بعد موازنه Jump

23

← موازنه مومنتوم بی بعد

24

الف) تنش برشی (عماسی)

25

ب) تنش عمودی (نرمال)

26

← موازنه انرژی

27

← مثال) انجماد بی بعد (Freezing)

28

← معادله مومنتوم با نفوذ

29

← موازنه انرژی با نفوذ

30

← معادله اساسی برای J

31

← مثال یک) نفوذ دمای و شتون Klusius - Dickel

32

- ۴۷ مثال دو) نفوذ فشاری Ultra Centrifuge
- ۴۹ مثال سه) سانتریفوژ پروتئین
- ۵۲ مثال چهار) نفوذ برای محلول در نمک آبی
- ۵۵ مثال پنجم) حرکت برای بار خنثی عملی در Electro Osmosis
- ۵۷ ← معادله اساسی برای J
- ۶۰ مثال ششم) مثال نفوذ در جریان آرام (Laminar) در فیلم مایع نرزان
- ۶۹ مثال هفتم) نفوذ گازی ناهمگن آهسته
- ۷۱ مثال هشتم) نفوذ با واکنش ناهمگن آهسته
- ۷۳ مثال نه) جذب واکنش شیمیایی درون تانک متلاطم
- ۷۶ مثال ده) نفوذ واکنش شیمیایی درون صفحات کاتالیستی
- ۷۹ مثال یازده) فاکتور تأثیر در دیسک نازک
- ۸۱ مثال دوازده) نفوذ واکنش ناهمگن در لوله استوانه‌ای موکس با انتقال بیسته
- ۸۴ مثال سیزده) rate جذب سطحی در فیلم مایع نرزان
- ۸۶ مثال چهارده) جذب گاز در فیلم مایع نرزان با واکنش شیمیایی
- ۸۸ ← انتقال جرم در سیستم الکتریکی
- ۹۰ ← حالت خاص انتقال جرم در سیستم الکتریکی
- ۹۰ ← گرادینان غلظت داریم
- ۹۱ ← رسانایی معادل
- ۹۲ ← انتقال جرم در سیستم آشفته
- ۹۲ ← تئوری فیلم
- ۹۴ ← مخلوط آشفته و جریان آشفته با واکنش مرتب‌اول
- ۹۵ الف) واکنش شیمیایی اتفاق نمی افتد
- ۹۸ ب) واکنش شیمیایی اتفاق می افتد
- ۱۰۱ مثال پانزده) نفوذ از مناطق نقطه‌ای در جابجایی جریان
- ۱۰۵ مثال شانزده) تعیین نفوذ Eddy
- ۱۰۷ مثال هفده) پروفایل سرعت برای توزیع طول اختلاط
- ۱۰۹ مثال هجده) ultra سانتریفوژ پروتئین
- ۱۱۰ مثال نوزده) دفع Donnan
- ۱۱۱ مثال بیست) اجزاء هیدرودینامیکی برای پروتئین
- ۱۱۳ مثال بیست و یک) سانتریفوژ دیفرانسیل
- ۱۱۴ مثال بیست و دو) انحراف از حالت خنثی
- ۱۱۵ ← آنالیز اجزای و تشابه دینامیکی

- ۱۱۸ * تئوری رسوخ (Penetration)
- ۱۲۰ * تئوری تجدید سطح
- ۱۲۱ * مدل ترکیبی (تئوری های فیلم، تجدید سطح و رسوخ)
- ۱۲۲ * زمان تماس کوتاه باشد
- ۱۲۲ * زمان تماس بلند باشد
- ۱۲۳ * تئوری لایه مرزی
- ۱۲۳ * معادله ضخامت لایه مرزی

خلاصه انتقال جرم پیسرفته

((فهرست بخش ضمیمه))

- * ترجمه کتاب Bird (بخش 2-24) ضمیمه یک
- * انتقال مگول آزاد (انتقال جرم در مجراها) ضمیمه دو
- * فصل پنجم کتاب تست مکانیک سیالات (آمالیزا بعدادی و تساب درنامگی) ضمیمه سه
- * فهرست کتاب Sluttery ضمیمه چهار
- * کپی Table 17.8-1 و Table 17.8-2 ضمیمه پنج
- * APPENDIX E ضمیمه شش
- * APPENDIX B ضمیمه هفت
- * APPENDIX F ضمیمه هشت
- * Notation ضمیمه نه
- * Table 11.4-8 (P: 340, 341) ضمیمه ده

* انطباق مسائل متن جزوه با مسائل کتاب Bird :

- 17-2-1 ← مثال (صفحه ۹ جزوه)
- 24.2-1 ← مثال یک (صفحه ۴۶)
- 24.2-2 ← مثال دو (صفحه ۴۷)
- 24.4-1 ← مثال سه (صفحه ۴۹)
- 24.4-3 ← مثال چهار (صفحه ۵۲)
- 24.4-4 ← مثال پنج (صفحه ۵۵)
- 18.5 بخش کتاب ← مثال شش (صفحه ۶۰)
- 18.3 بخش کتاب ← مثال هفت (صفحه ۶۹)
- 18.3-1 ← مثال هشت (صفحه ۷۱)
- 18.4-1 ← مثال نه (صفحه ۷۳)
- 18.7 بخش کتاب ← مثال ده (صفحه ۷۶)
- 18.B-14 ← مثال یازده (صفحه ۷۹)
- 18.B-15 ← مثال دوازده (صفحه ۸۱)
- 18.C-3 ← مثال سیزده (صفحه ۸۴)
- 18.D-2 ← مثال چهارده (صفحه ۸۶)
- 18.C-1 ← مثال پانزده (صفحه ۱۰۱)
- 21.A-1 ← مثال شانزده (صفحه ۱۰۵)
- 21.B-5 ← مثال هفده (صفحه ۱۰۷)
- 24.A-2 ← مثال هجده (صفحه ۱۰۹)
- 24.B-3 ← مثال نوزده (صفحه ۱۱۰)
- 24-4-2 ← مثال بیست (صفحه ۱۱۱)
- 24-C.2 ← مثال بیست و یک (صفحه ۱۱۳)
- 24.C-4 ← مثال بیست و دو (صفحه ۱۱۴)

(به نام ایند پاک)

R.B. Bird : Transfer phenomena
(فصل ۷ تا آخر کتاب)

(Slattery) Momentum, Heat & Mass transfer Continuse

1993 (Slattery) Advance Transport phenomena دانشگاه کربیلج

1996 Springer انتشارات Interfacial Transport phenomena (Slattery)

منابع

محاسبه سریع نمود:

در این محبت ما به محاسبه (D) می پردازیم. اما قبل از اینکه بخواهیم D را به طور مفصل مورد بررسی قرار دهیم لازم است که تعدادی علائم و استانداردهایی که در دوره لیسانس بیان شده است را مجدد آدراسفایان بسنود:

← غلظت جرمی جزء i : با ρ_i نشان می دهند و طبق تعریف عبارتست از: $\rho_i = \left(\frac{\text{جرم}}{\text{حجم}}\right)$

← غلظت مولی جزء i : با C_i نشان می دهند و عبارتست از:

$$C_i = \left(\frac{\rho_i}{M_i}\right) = \frac{\text{mol}}{\text{حجم}}$$

← کسر جرمی جزء i : با ω_i نشان می دهند و عبارتست از:

$$\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{\rho_i}{\sum \rho_i} \quad \boxed{\rho = \sum \rho_i}$$

← مول مصرفی جزء i : با X_i نشان می دهند و عبارتست از:

$$X_i = \frac{C_i}{C} = \frac{C_i}{\sum C_i} \quad \boxed{C = \sum C_i}$$

← میانگین جرم سرعت : با نماد \bar{v} نشان می دهند و عبارتست از:

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \sum \frac{\rho_i v_i}{\rho}$$

نوجه

روابط مربوط به محاسبه \bar{v} در بخش Appendix A کتاب

Transport phenomena آورده شده که این بخش ضمیمه جروه شده

← شدت انتقال جرم موضعی عبورکننده از میان صفحه عمود بر بردار سرعت \vec{V} :

$$\vec{V} = \rho \bar{v}$$

← سرعت متوسط مولی \bar{v}^* : به ما نده میانگین جرم سرعت است با این تفاوت که در اینجا

$$\bar{v}^* = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{\sum C_i v_i}{C}$$

به جای غلظت جرمی از غلظت مولی استفاده شده است :

← شدت انتقال جرم موفقی عبورکننده از میان صفحه واحد عمود بر سرعت V^*
 $V^* = \rho \Delta r$

← میانگین سرعت متوسط حجمی :

$$\bar{v} = \frac{\sum \rho_i v_i}{M} \quad \text{جرم مولی جزئی } v_i$$

← سرعت نفوذ جزء i نسبت به سرعت متوسط جرمی \bar{v} :

$$v_i - \bar{v}$$

توجه کنید که در رابطه بالا هرچه $v_i - \bar{v}$ بیشتر شود، شار نفوذی هم بیشتری می‌گردد.

← سرعت نفوذ جزء i نسبت به سرعت متوسط مولی v^* :

← شار جرمی جزء i نسبت به مخفقات ساکن (n_i) :

$$n_i = f_i v_i$$

$$\left(\frac{M}{L^3 t} \right) \text{ : دیمانسیون}$$

← شار مولی جزء i نسبت به مخفقات ساکن (N_i) :

$$N_i = C_i v_i$$

← اگر شار مولی و جرمی را نسبت به مخفقات متوسط بنویسیم :

* شار جرمی جزء i نسبت به سرعت متوسط جرمی (J_i) :

$$J_i = f_i (v_i - \bar{v})$$

* شار مولی جزء i نسبت به سرعت متوسط مولی (J_i^*) :

$$J_i^* = C_i (v_i - \bar{v}^*)$$

بین J و n و همچنین J و N رابطه زیر برقرار است :

$$J_i^* = C_i (v_i - \bar{v}^*) = C_i v_i - \frac{C_i}{C} \sum C_j v_j$$

رابطه شار در مخفقات ساکن و متحرک است $J_i^* = N_i - \alpha_i \sum_{j=1}^n N_j$

در حالت تعادل مجموع شار مولی و جرمی برابر با صفر است :

$$\sum_{i=1}^n J_i^* = 0$$

اگر سیستم ۲ جزئی باشد برای سیستم دوگانه A و B داریم :

$$J_A^* = -J_B^*$$

ساده ترین بیانی که برای شار انتقال جرم می‌توان داشت، استفاده از قانون Fick است.

برای انتقال موختموم قانون نیوتون و انتقال حرارت قانون فوریه را داریم :

$$\text{قانون نیوتون} : \tau = -\mu \frac{dv}{dy} \quad \text{قانون فوریه} : \tau = -K \frac{dT}{dx}$$

تذکر
بسیار مهم

قانون Fick برای میزان انتقال جرم بیان می‌شود که متناظر قوانین حرارت و مکانیک سیالات برای دانسیته ثابت نوشته می‌شود:

$$J_{Ay} = -D_{AB} \frac{d}{dy} (PA)$$

مربوط است

برای محاسبه فرمهای مختلف قانون Fick مطابق جدول زیر عمل می‌کنیم:

Flux	Gradient	Form of Fick's Law
j_A	$\nabla \omega_A$	$j_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A$
J_A^*	∇x_A	$J_A^* = -c D_{AB} \nabla x_A$
n_A	$\nabla \omega_A$	$n_A = \omega_A (n_A + n_B) - \rho D_{AB} \nabla \omega_A = \rho_A v - \rho D_{AB} \nabla \omega_A$
N_A	∇x_A	$N_A = x_A (N_A + N_B) - c D_{AB} \nabla x_A = c_A v^* - c D_{AB} \nabla x_A$
$\rho(v_A - v_B)$	$\nabla \omega_A$	$\rho(v_A - v_B) = -\frac{\rho D_{AB}}{\omega_A \omega_B} \nabla \omega_A$
$c(v_A - v_B)$	∇x_A	$c(v_A - v_B) = -\frac{c D_{AB}}{x_A x_B} \nabla x_A$

در جدول بالا داریم:

- * D_{AB} ← شار مولی A ناشی از نفوذ
- * N_A ← شار مولی حرکت توده سیال
- * n_A ← شار جرمی حرکت توده سیال

عبارات و اصطلاحات مختلف قابل تجزیه و تحلیل است که هر کدام از این موارد نیاز به مقدمه دارد.

محاسبه فریب نفوذ:

هیچ تئوری جامعیت کامل ندارد که تئوری استخوان - ماکسول جامعیت فراگیر دارد ولی پیچیده گی زیادی دارد که برای محاسبات ساده توجیحی ندارد که از روابط مهندسی و کاربردی استفاده می‌کنند که دقت کافی ندارد ولی کارایی زیاد دارد. فریب نفوذ تابعی از دما و فشار و ترکیب شیمیایی است:

$$D_{AB} = f(T, P, \text{ترکیبات})$$

اگر فشار کم باشد (کمتر از فشار بحرانی) D_{AB} را از تئوری سینتیکی می‌توان نوشت که در آن عملکرد را با فرض کروی بودن و حرکت در جهت Z و ... در نظر می‌گیریم می‌توان Z نفوذ را حساب کرد که تئوری سینتیکی عبارتست از:

$$D_{AB} = f\left(P, \frac{1}{T}, \text{مستقل از ترکیبات شیمیایی است}\right)$$

برای محاسبه میزان نفوذ با توجه به رابطه فریب D_{AB} که در بالا مطرح شد از رابطه صفحه بعد استفاده

$$\frac{\rho D_{AB}}{(P_A \cdot P_B)^{1/3} (T_A \cdot T_B)^{5/4} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/4}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_A \cdot T_B}}\right)^b$$

می‌کنیم :

در این رابطه داریم :

M_A ← جرم مولی A / M_B ← جرم مولی B / T_A ← دمای بحرانی ماده A / T_B ← دمای بحرانی ماده B
 P_A ← فشار بحرانی جزء A / P_B ← فشار بحرانی جزء B
 مقادیر a و b ثابت هستند که برای هر حالت و هر ماده متفاوت است. مثلاً :

* a و b جزء گازی غیر قطبی باشد عبارتست از :

$$a = 2,745 \times 10^{-4} \quad b = 1,823$$

* a و b اگر A (گاز غیر قطبی) و B (آب) باشد نگاه داریم :

$$a = 3,64 \times 10^{-4} \quad b = 2,334$$

توجه

برای یافتن مقادیر a و b برای هر ماده و هر حالت به Hand Book زیر مراجعه کنید:
 physical property of gases & liquid (Mc Graw Hill)
 (Reid - Sherwood - Pratsnitz)

⊗ نمودار کلی تعیین ضریب نفوذ :

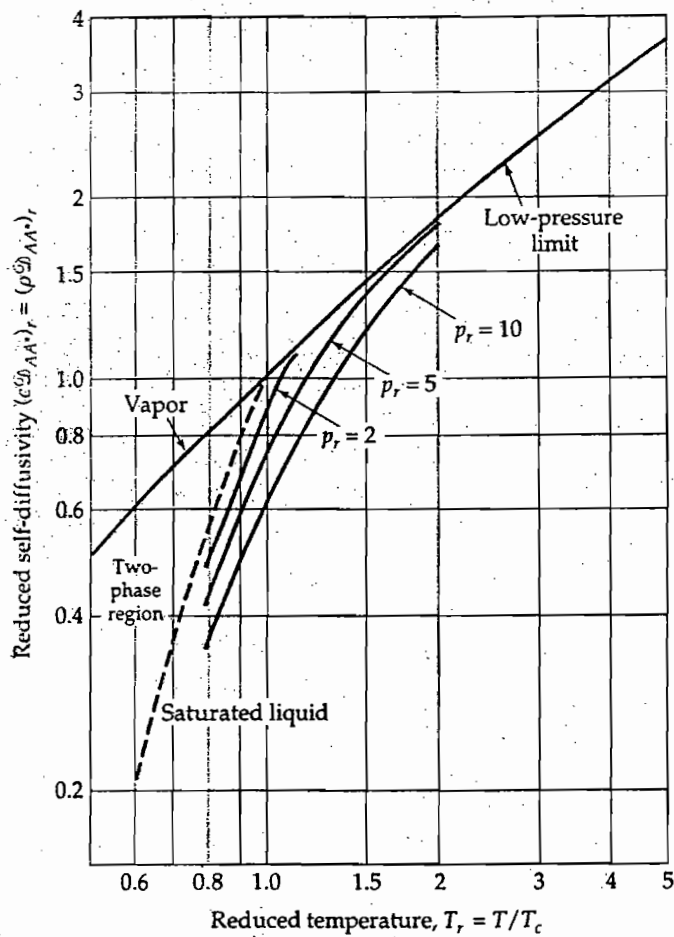
در درس ترمودینامیک در محاسبه خواص مخلوط‌ها از قوانین گیبس - دوهم در صورت داشتن خواص جزء استفاده می‌کردیم. اگر خواص جزئی را نداشته‌ایم از خواص حالت ایده آل استفاده می‌کردیم و بعد با کمک حالت ایده آل برای حالت واقعی استفاده می‌نمودیم. ما در این محاسبات برای حالتی واقعی از علامت (*) استفاده می‌نمودیم

با توجه به این توضیحات برای تعیین ضرایب نفوذ از نمودارهای مشابه نیز استفاده می‌کنیم. در این نمودارها General Chart گفته می‌شود. این نمودارها همگی تجربی هستند. شاید این نمودار اعداد قابل اعتقادی نداشته باشد ولیکن order آنها قابل اعتقاد است. (order قابل اعتقاد برین معنی است که اگر عددی توان 10^{-4} یا 10^{-6} داشته باشد، این توانش درست است!)

در صفحه آینده نمودار حالت را بر حسب کاهش ضریب نفوذ برای عناصر Ar, Kr, Xe و CH₄ هنگامی که به صورت زیر است در نظر گرفته شده است :

$$(CD_{AA^*})_r = (\rho D_{AA^*})_r$$

این نمودارها بر اساس بر اساس نمودار توابع کاهش دما مطابق مقادیر داده‌های نفوذی J ترسیم شده است.



*** تئوری نفوذ در گازهایی با دانسیته کم :**

نفوذ انتقال جرم D_{AB} برای مخلوط دوگانه گاز غیر ایده آل با در نظر گرفتن مقادیر زیاد A و A^* صورت می گیرد که ما ضریب خود نفوذی $(Self\text{-}diffusivity)$ D_{AA^*} را بررسی اجزاء ماکولی با فرض کرده صلب و جرم برابر m_A و قطر d_A در نظر می گیریم.

در بررسی های A و A^* نزدیک به همدیگر مای توانیم نیایج را مطابق تئوری سنیتیکی برای ماکول مکردهای صلب و دانسیته بسیار کم که دارای گرادیان اندک دما، فشار و سرعت است. در این گازها داریم :

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{\lambda K T}{\pi m}}$$

← میانگین سرعت ماکولی متناسب با \sqrt{V}

$$z = \frac{1}{4} n \bar{u}$$

← فوکانس برخورد به دیواره به ازای واحد سطح گاز ساکن

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n d^2}$$

← متوسط مسیر آزاد

مکولهای بدست آمده بر روی هر سطح برای گاز با توجه به میانگین و برخورد اخیر و فاصله از سطح داریم :

$$a = \frac{2}{3} \lambda$$

در این معادلات n تعداد دانسیته است. (مجموع تعداد ماکول به ازای واحد جرم است)

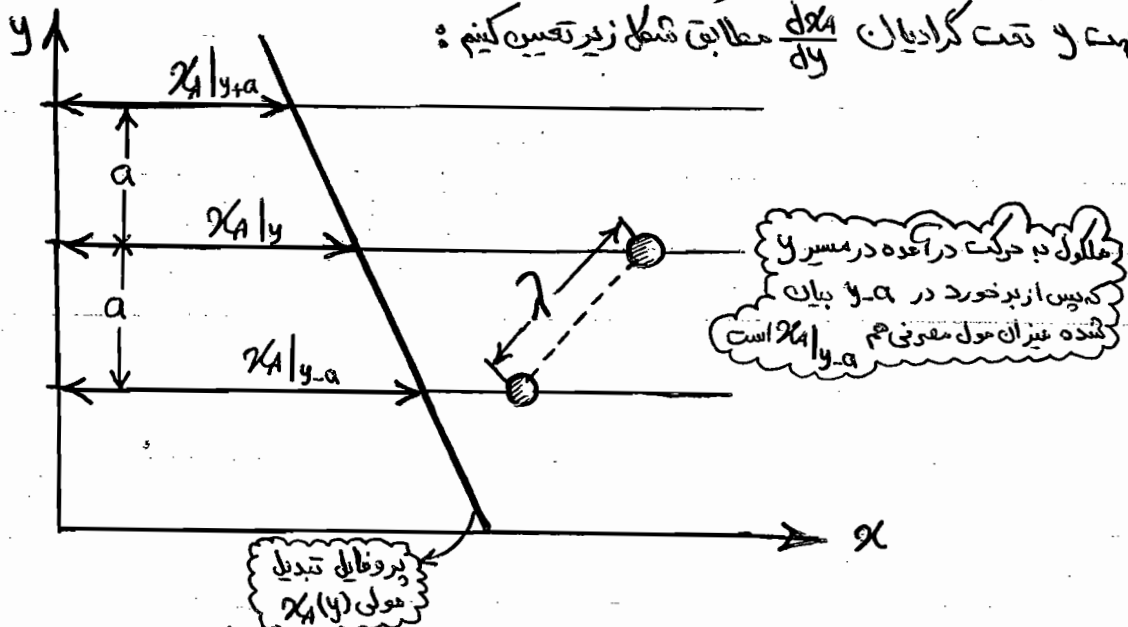
اگر دما و فشار را داشته باشیم T_c و P_c را بدست می آوریم. (یادآوری) P_c و T_c دما و فشار

در شرایط بحرانی است) معادله را ایده آل فرض می کنیم و این T_c و P_c را از نمودار D بالای خوانیم.

$$\frac{S_{ایده آل} - S_{حقیقی}}{R}$$

که مطابق رابطه زیر داریم :

برای تعیین ضریب خود نفوذی D_{AA^*} (Self-diffusivity) عامی با نسیب جابجایی ویژه A را در جهت y تحت گرادیان $\frac{dx_A}{dy}$ مطابق شکل زیر تعیین کنیم:



مطابق شکل بالا غلظت A یا مول A به اندازه a به سمت بالا و یا پایین حرکت می کند. مطابق شکل بالا که از انتقال آنها پروفایل غلظت یا کسر مولی جزء A و حرکت در راستای y بدست می آید. بالک تئوری برخورد یا جنبش ملکولی شماران نوشته و رابطه نفوذی را در می آوریم و ضریب سنتیک ملکولی بدست می آید که اگر بر اساس

آن شمار را بنویسیم عبارت خواهد شد از:

$$N_A = \underbrace{n x_A v_y^*}_{\text{مول سرعت}} \Big|_y + \left[\frac{1}{4} n x_A \bar{u} \Big|_{y-a} - \frac{1}{4} n x_A \bar{u} \Big|_{y+a} \right]$$

بر اساس تعریفی که برای a کردیم برای فاصله از صفحه برخوردی می توانیم بنویسیم:

$$\begin{cases} x_A|_{y-a} = x_A|_y - \frac{2}{3} \lambda \frac{dx_A}{dy} \\ x_A|_{y+a} = x_A|_y + \frac{2}{3} \lambda \frac{dx_A}{dy} \end{cases} \quad C V^* = N_A + N_A^*$$

ماتوجه به جدولی که در صفحه (3) جزوه برای فرمهای مختلف قانون Fick بیان شده و در نظر گرفتن معادله (D) آن داریم:

$$N_A = x_A (N_A + N_B) - C D_{AB} \frac{dx_A}{dy}$$

برای حالت ضریب خود نفوذی

$$N_A = x_A (N_{Ay} - N_{A^*y}) - D_{AA^*} \frac{dx_A}{dy}$$

برای رابطه بدست آمده اگر مقادیر درون آکولاد () را در رابطه بالا قرار دهیم رابطه عام صورت زیر می شود:

$$N_{Ay} = x_A (N_{Ay} + N_{A^*y}) - \frac{1}{3} C \bar{u} \lambda \frac{dx_A}{dy}$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda$$

از این و فریب D عبارتست از:

در این محاسبات اگر رابطه تجربی و تئوری قابل ندانسته باشیم اگر گاز را ایده آل فرض کنیم، می توانیم آن را حساب کنیم. هرچه گاز به رفتار قطبی نزدیکتر باشد محاسباتش به رفتار گاز ایده آل نزدیکتر می گردد.

فریب مولکولی که سنتیک به معنی دهد که به مسیر آزاد و سرعت مولکولی وابسته است. λ بر اساس دما و جرم مولکولی تعیین می گردد. برای λ و μ روابط ساده ای داریم که می توان در آنها جای گذاری کرد و روابط مختلف ایجابی شود

$$P = CRT = nKT$$

که برای گاز ایده آل داریم:

که به طور کلی داریم:

$$D_{AA^*} = \frac{\mu}{3} \left(\frac{k^3}{n^3 m_A} \right) \frac{T^{3/4}}{P d_A^2}$$

m_A جرم مولکولی
d_A قطر مولکول A

برای محاسبه نفوذ A و B داریم:

$$D_{AB} = \frac{\mu}{3} \left(\frac{k^3}{n^3} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{\mu m_A} + \frac{1}{\mu m_B} \right]^{1/2} \frac{T^{3/4}}{P \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2}$$

نکته

ما فرض می کنیم که مولکولهای ما کروی باشند این در حالی است که به جز هیدروژن و هلیوم هیچ مولکولی کروی نیست

اگر دانسیته کم باشد (دالت گازی) از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$C D_{AB} = 2,2644 \times 10^{-5} \frac{\left[T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/4}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}$$

در این رابطه داریم:

* σ ← قطر برخورد (Collision diameter) بر حسب آنگستروم $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

* Ω ← انگرال برخورد (Collision Integral) که تابعی از: $\Omega = \Omega(T, \sigma_{A,B})$ (پتانسیل درونی)

* m_A و m_B ← جرم مولکولی مولکولهای A و B است

در بخش Appendix E کتاب Transport phenomena (Bird) و در جدول

E.2 مقادیر مختلف Ω به ازای $\frac{kT}{\epsilon}$ های مختلف بیان شده است. در انتهای جزوه

این بخش Appendix E کمی توضیح گردیده است *

نوعه

* پتانسیل درونی مولکولهای A و B:

پتانسیلی که برای بررسی انرژی بین مولکولی $\phi(r)$ به کار می رود. در این پتانسیل r فاصله بین زوج مولکول

در این برخورد است. نیروی بین مولکولی از رابطه زیر محاسبه می گردد:

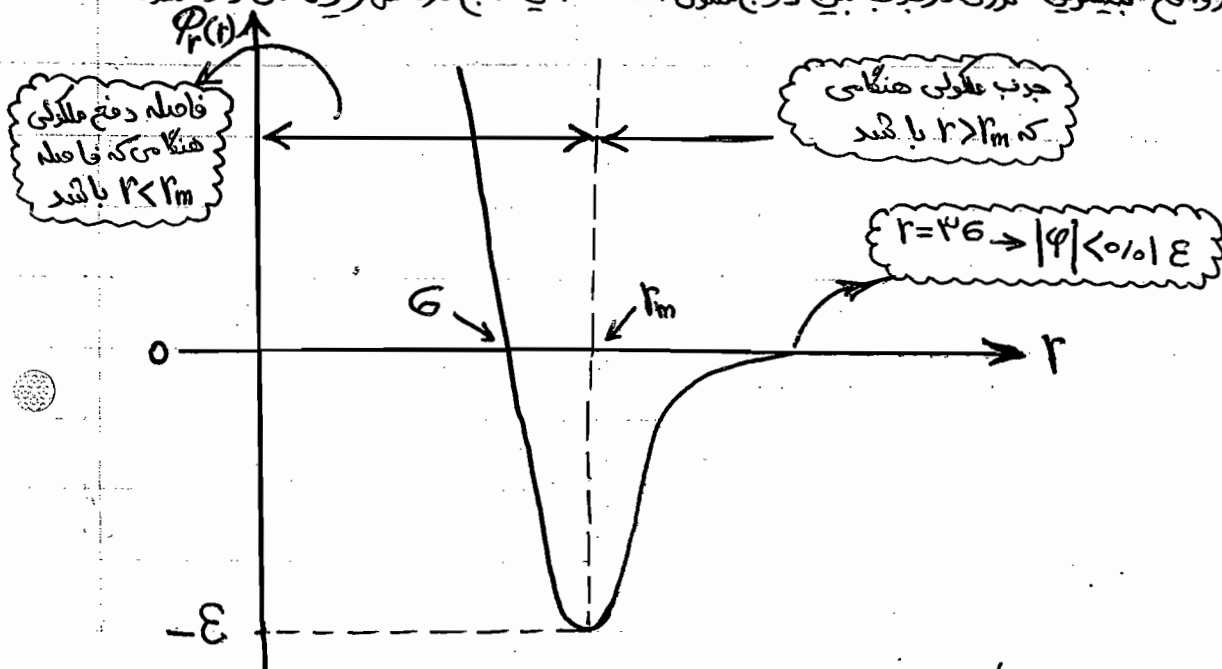
$$F(r) = -\frac{d\phi}{dr}$$

تابع تقسیم شده برای آن را $\phi(r)$ می گویند که ناشناخته است. به هر حال برای مولکولهای غیر قطبی

تابع پتانسیل Lenard - Jones به صورت زیر بدست آمده است:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

در این رابطه σ بیانگر اندازه عبارت قطر مولکولی است، گاهی اوقات قطر برخورد و ϵ را عبارت انرژی می‌گویند. در واقع بیشترین انرژی در جذب بین ذوج مولکول است. این تابع در شکل زیر نشان داده شده است:



عباراتی که در نیروهای بین مولکولی بیان شده است، عبارتست از:

← جذب ضعیف در جداسازی گسترده

← جذب قوی در جداسازی اندک

مقادیر پارامترهای σ و ϵ را برای موارد جزئی در جدول E.1 در Appendix E بیان شده

است (Appendix E از کتاب کپی شده است و به انتهای جزوه اضافه گردیده است) هنگامی که

σ و ϵ شناخته شده‌های توانیم برای سیالات در نقطه جبرانی (C)، تابع در نقطه جوش نرمال (b)،

یا جاده در نقطه ذوب (m) تعیین کنیم. در این نمودار جایی که حداقل است (نقطه $\varphi(r) = -\epsilon$)

پایداری حالت ایجاد می‌گردد. به طور کلی انرژی بین مولکولی وابسته به شعاع است: $E = E(r)$

باتوجه به آنچه در بالا گفته شد اگر از $E(r)$ نسبت به r مشتق بگیریم، r طول بدست می‌آید. اگر

r را در عبارت قرار بدهیم طول پیوند حاصل می‌گردد:

$$\frac{dE(r)}{dr} = 0 \quad \rightarrow \quad r \text{ طول پیوند}$$

پس بدین ترتیب می‌توان پارامترهای Lennard - Jones را حساب کرده و در رابطه ضریب

نمود بدست آورده و مقدار آن را حساب کنیم. اگر گاز ایده آل داشته باشیم:

$$PV = nRT \rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \boxed{C = \frac{P}{RT}}$$

$$C = \frac{n}{V}$$

بنا برین در این حالت برای D_{AB} داریم:

$$D_{AB} = 0.0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{P \epsilon_{AB}^2 \Omega_{DAB}}$$

اگر چنانچه M_A بزرگ باشد رابطه مابین صورت زیر در خواهد آمد:

$$CD_{AA^*} = 3.2027 \times 10^{-5} \sqrt{T} \frac{1}{\epsilon_A^2 \Omega_{DAA^*}}$$

جرم مولکولی
A و B یکسان

اگر هائیزوتوپ های سنگین داشته باشیم و دانسته کار ما هم کم باشد از رابطه زیر استفاده می کنیم:

$$\frac{\mu}{\rho D_{AA^*}} = \frac{\nu}{D_{AA^*}} = \frac{5}{6} \frac{\Omega_D}{\Omega_\mu} = Sc$$

نکته

در مباحث جریان سیالات برای انتقال حرارت و انتقال جرم داریم:

* انتقال حرارت در جریان سیال: $P_r = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{Mc_p}{k}$ $\Rightarrow \frac{\delta}{\delta_t} = \frac{\text{ضخامت لایه هیدرو دینامیکی}}{\text{ضخامت لایه حرارتی}}$

* انتقال جرم در جریان سیال: $Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho D}$ $\Rightarrow \frac{\delta}{\delta_c} = \frac{\text{ضخامت لایه هیدرو دینامیکی}}{\text{ضخامت لایه غلظتی}}$

در این بار محاسبات مولکولی به جای δ (ضخامت لایه مرزی) از Ω (انگیزان برخورد مولکولی) در این رابطه استفاده نموده

مثال) مقادیر D_{AB} را برای سیستم $CO-CO_2$ در دمای $299.1^\circ K$ و مجموع فشار 1 atm تعیین کنید.

حل) با توجه به جدول E.1 در Appendix E با رابطه های مساله راه صورت زیر تعیین می کنیم:

A) CO : $M_A = 28.01$ $\epsilon_A = 3.590 A^\circ$ $\epsilon_{A/K} = 100 K$

B) CO_2 : $M_B = 44.01$ $\epsilon_B = 3.996 A^\circ$ $\epsilon_{B/K} = 190 K$

با رابطه های مخلوط نیز عبارت خواهد شد از:

$$\epsilon_{AB} = \frac{1}{4} (\epsilon_A + \epsilon_B) \Rightarrow \epsilon_{AB} = \frac{1}{4} (3.590 + 3.996) = 3.793 A^\circ$$

$$\epsilon_{AB/K} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \Rightarrow \epsilon_{AB/K} = \sqrt{(110)(190)} = 144.6 K$$

دمای بی بعد به صورت زیر بدست می آید:

$$\frac{kT}{\epsilon_{AB}} = \frac{(299.1)}{(144.6)} = 2.068$$

با توجه به جدول E.2 از Appendix E با انگیزان برخورد تقویری را $\Omega_{DAB} = 1.067$ بدست

می آوریم که با توجه به رابطه رو برود داریم:

$$D_{AB} = 0.0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{P \epsilon_{AB}^2 \Omega_{DAB}}$$

$$\Rightarrow D_{AB} = 0.0018583 \sqrt{(299.1)^3 \left(\frac{1}{28.01} + \frac{1}{44.01} \right)} \frac{1}{(1)(3.793)^2 (1.067)} \Rightarrow D_{AB} = 0.149 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

*** تئوری نفوذ در مایعات دوگانه :**

برای مایعات روابط معدودیت ها و پیچیدگی های بیستری دارد. برای نفوذ مایعات رابطه Nernst-Einstein که برای حالت نفوذ یک جزء یا محلول مخلول A از میان B ساکن به صورت زیر استفاده می گردد:

$$D_{AB} = KT \left(\frac{U_A}{F_A} \right)$$

K ← ثابت بولتزمن
T ← دما

U_A ← سرعت ذره A
F_A ← نیروی وارد بر ذره A

← ضریب حرکت برای جزء A

رابطه بالا زمانی برقرار است که Re کوچک باشد که به آن جریان خزشی می گویند. اگر Re زیاد باشد جریان آشفته می شود و در آنجا جابجایی مطرح می گردد.

برای اینکه ضریب نفوذ را حساب کنیم می بایست نیرو و سرعت را بدست آورد از این رومی بایست از مکانیک محیط پیوسته استفاده کرد که بسته به تئوری مورد بررسی F_A عبارت خواهد شد از:

$$F_A = 6 \pi \mu_B U_0 R_A \left(\frac{2\mu_B + R_A / \beta_{AB}}{3\mu_B + R_A / \beta_{AB}} \right)$$

تابع هندسه سیستم است
در این رابطه داریم:

* μ_B ← ویسکوزیته حلال خالص

* R_A ← شعاع ذره A

* β_{AB} ← ضریب اصطکاک لغزشی ← روشهای محاسبه آن با کمک نمودارهای Moody و Re است.

یاد آوری

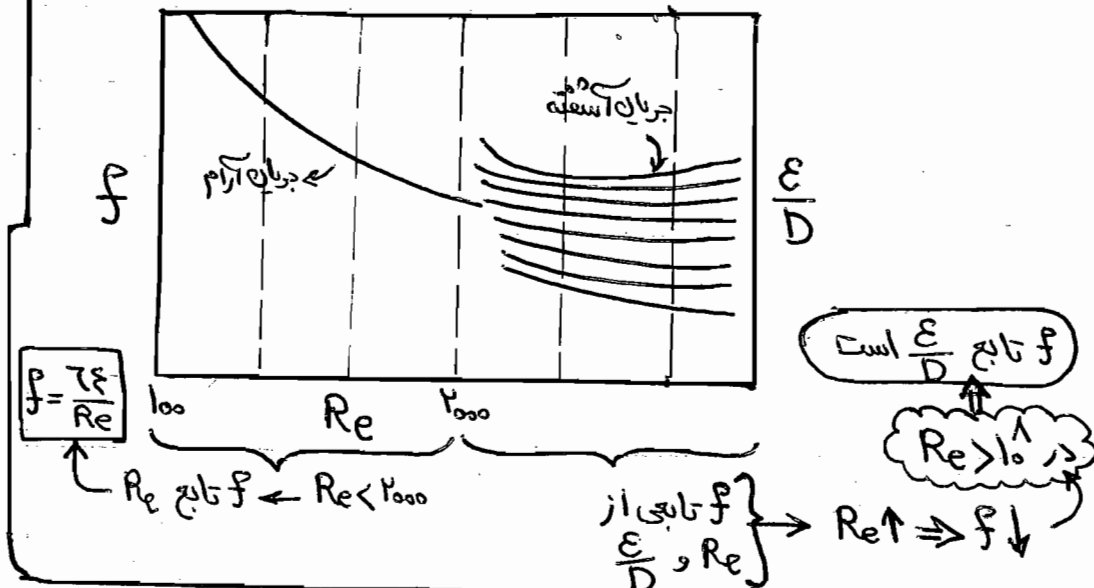
در درس مکانیک سیالات دوره کارشناسی گفته شده بود که ضریب اصطکاک درون

$$h_f = \frac{\Delta P}{L} = f \frac{L}{D} \cdot \frac{v^2}{2g}$$

لوله که مطابق رابطه روبرو بدست می آید:

f ضریب اصطکاک و تابعی از Re و زبری $\frac{\epsilon}{D}$ است که این تابعیت توسط نمودار

لگاریتمی زیر نشان داده شده است:



این نمودار
تعدادین است
نمودار اصلی
Moody
منبسط شده
صاف شده

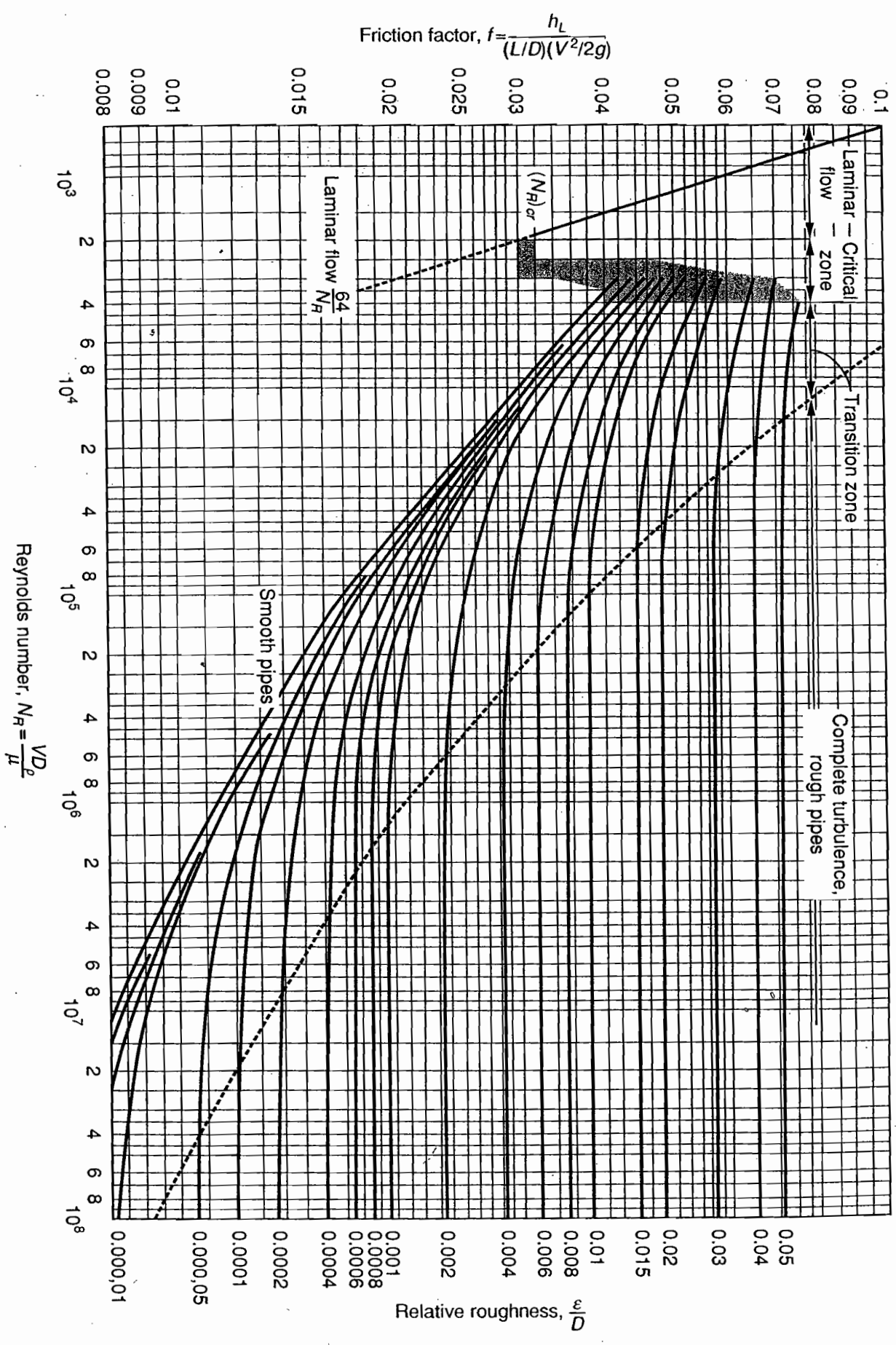


FIGURE I-1
 Moody diagram for friction factor in pipes versus Reynolds number and relative roughness [4]

در رابطه بیان شده دو تا مقدار در می داریم :

حد پایینی $\beta_{AB} = \infty$ ← سیال تمایلی به حرکت ندارد و جسم کاملاً به سطح چسبیده که رابطه آن به صورت

$$F_A = 6 \pi \mu_B U_A R_A \quad \text{روبرود در می آید :}$$

آنگاه رابطه Stoke - Einstein برای نفوذ ملکولی آن به صورت زیر در می آید :

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{KT} = \frac{1}{4 \pi R_A}$$

این رابطه معمولاً برای نفوذ ملکولهای بزرگ کروی که طبق قانون وزن ملکولی و اجزای معلق به کار می رود.

حد بالایی $\beta_{AB} = 0$ ← اگر سیال کاملاً آزاد باشد و هیچ تماسی با سطح نداشته باشد. آنگاه نیروی

$$F_A = 4 \pi \mu_B U_A R_A \quad \text{وارد شده به صورت روبرو حساب می گردد :}$$

ضریب نفوذ در این حالت از رابطه زیر بدست می آید :

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{KT} = \frac{1}{4 \pi R_A}$$

نوجه

آنگاه از ابتدای جزوه تا این صفحه گفته شده است منطبق بر Chapter 17 کتاب Bird
Transport Phenomena می باشد برای مطالعه بیشتر به آن کتاب می توانید مراجعه بکنید *

* قوانین انتقال :

اولین چیزی که برای قوانین بقا مطرح است. دیدگاهی است که بر اساس آن تجربه را تحلیل می کنند که عبارتست :

① دیدگاه آماری (Statistical)

② دیدگاه محیط پیوسته (Continious)

هدف ما از بررسی این دیدگاهها اشاره به ماهیت ملکول و ماده دارد. عدم قطعیت و بی نظمی در اتم یکبارگی نیست و چون اتم از ماده و ملکول تشکیل شده است نمی توان آن را پیوسته در نظر گرفت. بنابراین می بایست مشخص کرد که این کی یکبارگی و کی به صورت مجزا هستند. برای هر محیطی یکسری فرضیات می کنیم برای پی بردن به فرض آماری یا پیوسته بودن محیط از عدد بی عدد Kn استفاده می کنیم :

$$Kn = \frac{\text{مسیرویونش آزاد ملکول میانگین}}{\text{طول مشخصه جریان}}$$

بر اساس مقدار عدد Kn داریم :

* $Kn < 0.01$ ← فرض محیط پیوسته برقرار است.

* $Kn > 0.1$ ← می بایست از تئوری آماری استفاده کرد.

* $0.01 < Kn < 0.1$ ← بسته به مقدار K از هر ۲ تئوری می توان استفاده کرد.

پس از تعیین K_n باید محور مختصات را تعیین کرد که شامل محورهای مختصات زیر است:

① محور مختصات اولیه

② محور مختصات لاگاری

بر اساس هر کدام از این محورها اصول تبدیل داریم که برای آنها باید مقادیرهای تبدیل داریم که برای آن قضیه انتقال Re بیان می‌گردد. در اینجا از قضیه گائوس و دیورانس استفاده می‌نماییم.

(در Appendix A کتاب Bird بیان شده است) طبق این قضیه مرزهای ریاضیات و فیزیکی

به هم دیگر مرتبط می‌گردند.

* معادلات بقا:

در معادلات بقا در نظر گرفتن تغییرات دانسیته مهم است که یکی از متغیرهای معادلات بقا

بیان می‌شود. تغییرات دانسیته باعث ایجاد گرادیان دما و همچنین گرادیان دما باعث

تغییرات دانسیته می‌گردد. از این رو برای ما مهم است که چه زمانی از تغییرات دانسیته

صرف نظر کنیم. معیار ما به طور کلی تراکم پذیری است «Compressibility» که قبلاً در

درسهای مکانیک سیالات و ترمودینامیک با اعداد بی بعد ماخ بیان شده است:

$$Mach = \frac{V}{C}$$

سرعت صوت $\rightarrow C$

سرعت صوت تابع دما و فشار است. برای تعیین سرعت صوت می‌بایست شرایط محیط مشخص

شود. سرعت صوت در گاز ایده‌آل عبارتست از:

$$C = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

یادآوری

در گذشته در درس ترمودینامیک برای گرمای ویژه عبارت لا را به صورت زیر تعریف کرده بودیم:

$$\gamma = \frac{\text{گرمای ویژه فشار ثابت}}{\text{گرمای ویژه حجم ثابت}} \Rightarrow \gamma = \frac{C_{p_0}}{C_{v_0}}$$

$$C_{p_0} - C_{v_0} = \bar{R}$$

همچنین تفاضل گرمای ویژه هابه صورت رو برو بیان می‌شود:

با توجه به آنچه در بالا گفته شد، گرمای ویژه فشار ثابت و حجم ثابت عبارتست از:

$$\text{گرمای ویژه حجم ثابت} \Rightarrow C_{v_0} = \frac{C_{p_0}}{\gamma} = \frac{-(\bar{R} - C_{v_0})}{\gamma} = \frac{\bar{R}}{\gamma - 1}$$

$$\text{گرمای ویژه فشار ثابت} \Rightarrow C_{p_0} = \frac{\gamma \bar{R}}{\gamma - 1}$$

$$Mach = \frac{\text{نسبت نیروهای اینرسی}}{\text{نسبت نیروهای تراکم پذیر}}$$

عدد ماخ از نظر تعریف کل عبارتست از:

عدد ماخ زمانی اهمیت پیدایش کند که سیال سرعتی نزدیک به سرعت صوت پیدا کند. برای انواع سیالات بسته به عدد ماخ (much) می توان راجع به تراکم پذیری و یا تراکم ناپذیری نظر داد. عدد و عدد ماخ برای انواع سیالات عبارتست از:

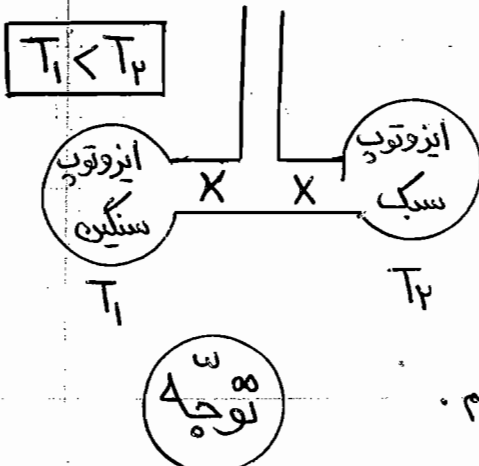
* سیال تراکم پذیر $M > 0.3$

* سیال تقریباً تراکم پذیر $0.1 < M < 0.3$

* سیال تراکم ناپذیر $M \ll 0.1$ ($M \rightarrow 0$)

ایجاد تغییرات غلظت با تغییرات دما:

در مباحث انتقال جرم تراکم بسیار اهمیت دارد. این اهمیت در هنگام جدا کردن ایزوتوپها به وسیله اثر Dufour اهمیت پیدا می کند. روش کار مطابق شکل زیر است و جداسازی



بدین ترتیب صورت می گیرد که گاز مخلوط ایزوتوپهای سبک و سنگین وارد ظرف روبروی می شود. در ظرف روبرو دو حباب قرار دارد که هر حباب در یک دما قرار دارد. حبابی که دمای بیشتر دارد در آن ایزوتوپهای سبک و حبابی که دمای کمتر دارد در آن ایزوتوپهای سنگین جمع می شود. به عبارت دیگر با ΔT ایجاد ΔC شده است. در اثر Soret به وسیله ایجاد ΔC تولید ΔT می کنیم.

مطلبی که در بالا بیان شده است به طور کامل و مفصل در کتاب Transport Phenomena Bird آورده شده است. این مطلب در فصل ۲۴ بیان شده که ترجمه فصل ۲۴ ضمیمه این جزوه شده است. حبابهای بالا هم یک مثال از این فصل است.

بعد از مشخص شدن تکلیف تغییرات دانسیته می بایست دستگاه مختصات را تعیین کرد. این ۲ دستگاه شامل دستگاه مختصات اولیری و لاگرانژی است. (توجه ← در ابتدای محبت قوانین انتقال در صفحه ۱۲ پیرامون این ۲ دستگاه اشاره هایی شد.) این محور مختصات ها عبارتند از:

* مختصات اولیری (Euler Cordination): مادر این دستگاه مختصات از متغیرهای مستقل غیر وابسته که شامل مختصات مکان و زمان است x و y و z که بیشتر معادلات در واقع اولیری است که از زمان و مکان تشکیل شده است. بر اساس آن مختصات هندسی کارترین، استوانه ای، کروی تعریف می شود. در این سیستم حجم کنترل را ثابت در نظر می گیریم.

ورودی حجم کنترل ثابت را بر اساس زمان تعریف می‌کنیم. بُعد معادلات را برای ذرات نسبت به زمانهای مختلف نوشته و بعد پدید آورده مورد نظرا تعریف می‌کنیم.

* مختصات لاگرانژی (Lagrangian Coordination) : در این مختصات مادی

مقدار جرم خاص که در نظر گرفته ایم، تمرکز می‌کنیم. به عبارت دیگر یک جرم خاص را نشان دار می‌کنیم و همراه با جریان آن را تعریف می‌دهیم تا تغییرات آن را در نظر بگیریم. در این روابط x و y و z تابع متغیر خاص نیستند چون تابع جرم هستند. در حقیقت فرقی نمی‌کند که کدام را بررسی کنیم فقط دیدگاه بررسی پدیده فرق می‌کند. بنابراین از قضیه انتقال ریولوز برای تبدیل این مختصات استفاده می‌شود.

اگر α متغیر میدانی مثل دما، دانسیته، آنتالپی و... باشد، داریم:

$$\underbrace{\frac{D}{Dt} \int_{V_S(t)} \alpha(t) dV}_{\text{سیستم لاگرانژی}} = \underbrace{\int_{V_C(t)} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \bar{v}) \right] dV}_{\text{سیستم اویلری}} \quad \begin{array}{l} \leftarrow V \text{ حجم} \\ \leftarrow \bar{v} \text{ سرعت} \end{array}$$

* قانون بقای جرم :

قانون بقای جرم برگرفته از قانون لاوازیه است. لاوازیه معتقد است که جرم نه به وجود می‌آید و نه از بین می‌رود. تاریخی که واکنش هسته‌ای روی ندهد، این قانون بقای جرم برقرار است. ما اگر از جرم کنترل

یک همان بگیریم داریم :
به عبارت دیگر داریم :

$$\left(\text{میزان خالص تغییرات جرم درون همان} \right) = 0$$

قانون بقای جرم در مختصات لاگرانژی

$$\frac{D}{Dt} \int_{V_S(t)} \rho dV = 0$$

از مختصات اویلری برای محاسبات استفاده می‌شود، چون مختصات لاگرانژی بسیار مشکل است. اگر مختصات اویلری را بنویسیم برای آن از قضیه انتقال ریولوز استفاده می‌کنیم :

$$\frac{D}{Dt} \int_{V_S(t)} \rho dV = \int_{V_C(t)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) \right) dV = 0$$

در حجم کنترل، ما دانسیته را ثابت در نظر می‌گیریم، با این فرض داریم :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) = 0$$

رابطه ای که در صفحه قبل بیان شد، دارای معنوی سرعت است که از آن مشتق می گیریم که سرعت در آن مستتر است. بنابراین به آن معادله پیوستگی می گوئیم. عبارت دوم رابطه را با استفاده از APENDIX-A کتاب Bird (بردارها و تانسورها) می توان بسط داد که داریم:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \bar{V} = 0 \implies \frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{V} \nabla \rho + \rho \nabla \bar{V} = 0$$

در رابطه ای که در بالا بدست آمده داریم:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{V} \nabla \rho + \rho \nabla \bar{V} = 0$$

مشتق کامل
یا مادی

در جمله اول مشتق کامل یا ماده داریم که با توجه به APENDIX-A (بردارها و تانسورها) داریم:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \bar{V} = 0$$

اگر دانسته ثابت باشد (تراکم ناپذیر) $\frac{D\rho}{Dt}$ برابر با صفر می شود و معادله پیوستگی به صورت زیر در می آید:

$$\rho \nabla \bar{V} = 0$$

سیال تراکم ناپذیر

چون $\rho \neq 0$ نیست بنابراین:

$$\nabla \cdot \bar{V} = 0$$

پیوستگی سیال تراکم پذیر

اگر موازنه پیوستگی جزء (Species Continuity Equation) را بنویسیم بیان کیفی آن برین ترتیب

$$\left(\begin{matrix} \text{نرخ خالص تولید} \\ \text{جزء } i \end{matrix} \right) = \left(\begin{matrix} \text{نرخ خالص خروج} \\ \text{جزء } i \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} \text{نرخ تجمع} \\ \text{جزء } i \end{matrix} \right)$$

است:

وقتی عبارت خالص مطرح می شود در واقع تفاضل (خروجی - ورودی) بیان می شود. نرخ تجمع

با $\frac{D}{Dt}$ بیان می کنند. بنابراین با توجه به رابطه بالا داریم:

$$\textcircled{a} \quad \frac{D}{Dt} \int_{V_c} \rho_i dV + \int \rho_i (\bar{V}_i - \bar{V}) \cdot \bar{n} dA = \int r_i dV$$

\bar{V}_i ← سرعت جزء i
\bar{V} ← سرعت متوسط

I

به اختلاف سرعت متوسط و سرعت جزء i ($\bar{V}_i - \bar{V}$)، سرعت محرک می گویند. \bar{n} بردار عمود بر سطح

است. سرعت تولید محصول را با r_i نشان می دهند:

$$r_i = \left[\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{lit}} \right]$$

مقدار تولید به ازای واحد حجم

در معادله \textcircled{a} ، رابطه I را اگر از قضیه انتقال رینولدز استفاده کنیم:

$$\textcircled{2} \quad \frac{D}{Dt} \int_{V_c} \rho_i dV = \int_{V_c} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \int_A \rho_i \bar{V} \cdot \bar{n} dA$$

یک از اشکال
قضیه انتقال
رینولدز

اگر رابطه ② را درون رابطه ① بگذاریم، داریم:

$$\int_{V_c} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dV + \int_A \rho_i \bar{v} \cdot \bar{n} dA + \int_A \rho_i \bar{v}_i \cdot \bar{n} dA - \int_A \rho_i \bar{v} \cdot \bar{n} dA = \int_V r_i dV$$

اگر اینها را با هم جمع کنیم داریم:

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \bar{v}_i) - r_i \right] dV = 0$$

چون انتگرال برای حجم کنترل صفر است، بنابراین عبارت زیر انتگرال صفر می‌گردد:

$$\boxed{\text{معادله پیوستگی جزء } i} \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \bar{v}_i) - r_i = 0$$

هر کدام از عبارات این فرمول را مطابق فصل ۲۴ کتاب Bird می‌توانید ببینید:

$$\rho_i \bar{v}_i = \underbrace{\rho_i}_{\text{سازمانتقال}} \bar{v} + \underbrace{\rho_i \bar{v}_i}_{\text{سازمانتقال}}$$

$$\textcircled{b} \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \bar{v}) + \nabla \cdot \bar{j}_i = r_i$$

باتوجه به APENDIX - A (بردارها و تانسورها) می‌توان رابطه دوم را بسط داد و داریم:

$$\textcircled{c} \quad \nabla \cdot (\rho_i \bar{v}) = \bar{v} \cdot \nabla \rho_i + \rho_i \nabla \cdot \bar{v}$$

اگر رابطه ③ را در رابطه ② قرار بدهیم داریم:

$$\boxed{\text{معادله پیوستگی جزء } i} \quad \frac{D \rho_i}{Dt} + \rho_i \nabla \cdot \bar{v} + \nabla \cdot \bar{j}_i = r_i$$

اگر از رابطه بالا (کس) بگیریم داریم:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{D \rho_i}{Dt} + \rho_i \nabla \cdot \bar{v} + \nabla \cdot \bar{j}_i \right) = \sum_{i=1}^n r_i$$

در رابطه بالا داریم:

$$\sum_{i=1}^n r_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \rho_i = \rho$$

بنابراین رابطه را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$\frac{D \rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \bar{v} + \nabla \cdot \sum_{i=1}^n \bar{j}_i = 0$$

معادله پیوستگی کل = 0

$$\frac{D \rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \bar{v} = 0$$

معادله پیوستگی آن عبارتست از:

یادآوری

$$\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = 0$$

از این دو داریم:

برای مخلوط ۲ ترکیبی (A و B) داریم:

$$\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = 0 \rightarrow \text{برای اجزاء B و A: } \vec{J}_A + \vec{J}_B = 0 \Rightarrow \vec{J}_A = -\vec{J}_B \quad \boxed{\text{نقطه مقابل هم حول}}$$

Conservation of Momentum* (قانون بقای مومنتوم)

این مبحث در واقع برگرفته از اصل قانون دوم نیوتون است:

$$\frac{d}{dt} (m\vec{v}) = \vec{F} \quad \text{نیروی وارد}$$

تعبیرات مومنتوم برابر با نیروی وارد شده است. اگر آن را در قالب منحنیات لاگرانژی بنویسیم، خواهیم داشت:

$$\frac{D}{Dt} \int \rho \vec{v} dV = \vec{F}$$

و نیروهای عمل کننده در حسم عبارتست از:

$$\vec{F} = \vec{F}_B + \vec{F}_S \quad \boxed{\text{نیروی سطحی + نیروی بدنی = نیروی کل}}$$

نیروی بدنی به تمام اجزا و نیروی سطحی فقط به سطح وارد می‌گردد. به عنوان مثال نیروی فشاری نیروی سطح است ولی نیروی ثقل نیروی بدنی است. نیروی الکترومغناطیسی نیروی بدنی است و به تک تک اجزا وارد می‌شود. معمولاً نیروی فشار در محاسبات متعارف در بدنه‌های انتقال را نیروهای سطحی در نظر می‌گیریم و آن را با \vec{F}_S نشان می‌دهیم. نیروی ثقلی هم نیروی بدنی در نظر می‌گیریم و آن را با \vec{F}_B بیان می‌کنیم، از این دو می‌توانیم بگوییم:

$$* \frac{D}{Dt} \int \rho \vec{v} dV = \int_A p dA + \int_V \rho \vec{f} dV$$

و چنانچه \vec{f} به صورت زیر تعریف گردد:

$$\vec{f} = \frac{\vec{F}_B}{\text{واحد حجم}}$$

در رابطه (*) \vec{p} همان عبارتست از:

$$\vec{p} = \frac{\vec{F}_S}{\text{واحد سطح}}$$

با توجه به اینکه \vec{p} به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\vec{p} = \vec{n} \cdot 6$$

تنسور تنش بردار عمود بر سطح بردار فشار

توجه

بردار تنش خود مولفه‌ای است که در جهات مختلف بیان می‌گردد که به APENDIX A کتاب Bird رجوع کنید

اگر رابطه بدست آمده را وارد قضیه انتقال رینولدز کنیم خواهیم داشت :

$$\frac{D}{Dt} \int_{V_S(t)} \rho \vec{v}_i dV = \int_A \sigma_{ij} n_j dA + \int_V \rho f_i dV$$

ما چون قصد استفاده از مقادیر متغیر استفاده کنیم بنابراین از اندیس اول استفاده می کنیم :

اندیس متغیر $\rightarrow i$

اندیس ثابت $\rightarrow j$

اگر از قضیه گاوس و انتقال رینولدز استفاده کنیم می توانیم بنویسیم :

$$\underbrace{\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_j) + \frac{\partial}{\partial n_k} (\rho v_j v_k) \right] dV}_{\text{مضخات لاگرانژی}} = \underbrace{\int_V \left[\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial n_i} + \rho f_i \right] dV}_{\text{مضخات اولری}} \quad \boxed{\text{قضیه گاوس دیورانس}}$$

با انجام این کار می توانیم همه انتگرالها را به یک انتگرال تبدیل می کنیم و انتگرال زیر حاصل می گردد :

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_j) + \frac{\partial}{\partial n_k} (\rho v_j v_k) - \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial n_i} - \rho f_i \right] dV = 0$$

چون انتگرال صفر شده است ، پس عبارت زیر انتگرال صفر است بنابراین داریم :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_j) + \frac{\partial}{\partial n_k} (\rho v_j v_k) - \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial n_i} - \rho f_i = 0$$

$$\textcircled{A} \quad \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_j)}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_k} (\rho v_j v_k)}_{\textcircled{2}} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial n_i} + \rho f_i$$

حال هر کدام از جملات $\textcircled{1}$ و $\textcircled{2}$ که در رابطه \textcircled{A} بیان شد را به صورت زیر بازمی کنیم و آن را به زبان ریاضی بیان می کنیم :

$$\textcircled{1} \quad \frac{\partial}{\partial t} (\rho v_j) = \rho \frac{\partial v_j}{\partial t} + v_j \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

حمله اول ما انرژی استیجی داریم :

در حمله دوم ما از قانون بقای مومنتوم استفاده می کنیم :

$$\textcircled{2} \quad \frac{\partial}{\partial n_k} (\rho v_j v_k) = v_j \frac{\partial (\rho v_k)}{\partial n_k} + \rho v_k \frac{\partial v_j}{\partial n_k}$$

روابط $\textcircled{1}$ و $\textcircled{2}$ که در بالا هماسبه نمودیم را درون معادله \textcircled{A} قرار می دهیم و خواهیم

داشت :

$$\rho \frac{\partial v_j}{\partial t} + v_j \frac{\partial \rho}{\partial t} + v_j \frac{\partial (\rho v_k)}{\partial x_k} + \rho v_k \frac{\partial v_j}{\partial x_k} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \rho f_j$$

معادله مومنتوم

$$v_j \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v_k)}{\partial x_k} \right] = 0$$

پس ما خواهیم داشت :

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_k \frac{\partial v_j}{\partial x_k} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \rho f_i$$

پس می توانیم بنویسیم :

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = \rho f_i + \nabla \cdot \sigma_{ij}$$

در رابطه ای که بیان شده تانسور تنش عبارتست از :

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \tau_{ij} \quad \begin{cases} \delta_{ij} = 0 & i \neq j \\ \delta_{ij} = 1 & i = j \end{cases} \Rightarrow \delta_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

اگر این کار را انجام دهیم و به جای \vec{f} عبارت \vec{g} قرار دهیم داریم :

$$\vec{f} = \vec{g} \quad \text{نیروی بدنه (ثقل)}$$

بدین ترتیب ما به رابطه زیر خواهیم رسید :

معادله بقای مومنتوم

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\nabla \vec{p} + \rho \vec{g} + \nabla \cdot \tau$$

تغییرات مومنتوم نیروی سطح فشار نیروی بدنی نیروی برشی

با همین روش می توان معادله انرژی را هم بدست آورد.

توجه

در جدول صفحه ۸۴۷ از کتاب Bird در APPENDIX B معادله بقای مومنتوم را برای محققات کروی، استوانه ای و دگارتی بر حسب سیال نیوتونی باز کرده است. اساس این معادله بر اساس

معادله جابجایی به صورت زیر است :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho v = - [\nabla \cdot \rho v v] - \nabla p - [\nabla \cdot \tau] + \rho g$$

نیروی خروجی از سیال به ازای واحد حجم انتقال مولکولی به ازای واحد حجم مومنتوم اضافی به وسیله فشار مومنتوم اضافی به وسیله جابجایی به ازای واحد حجم Rate افزایش مومنتوم به ازای واحد حجم

معادلات تغییرات سیستم همدم برای D/Dt در جدول صغنی بعد بیان می شود. توجه کنید که در سمت چپ تعدادی بر اساس $\partial/\partial t$ بیان شده است.

Table 3.5-1 The Equations of Change for Isothermal Systems in the D/Dt -Form^a

Note: At the left are given the equation numbers for the $\partial/\partial t$ forms.

$$(3.1-4) \quad \frac{D\rho}{Dt} = -\rho(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (A)$$

$$(3.2-9) \quad \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g} \quad (B)$$

$$(3.3-1) \quad \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{v^2}{2} \right) = -(\mathbf{v} \cdot \nabla p) - (\mathbf{v} \cdot [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]) + \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}) \quad (C)$$

$$(3.4-1) \quad \rho \frac{D}{Dt} [\mathbf{r} \times \mathbf{v}] = -[\nabla \cdot \{\mathbf{r} \times p\delta\}^*] - [\nabla \cdot \{\mathbf{r} \times \boldsymbol{\tau}\}^*] + \{\mathbf{r} \times \rho \mathbf{g}\} \quad (D)^*$$

تذکر

معادله‌ای که در صفحه قبل بیان شده است، در فصل سوم آورده شده و عبارات مختلف را بحث کرده، از این رو فصل سوم به صورت برگزیده و به قلم مستعد زمانی نوشته و فنی‌تر این مجموعه گردیده

در معادلات انرژی تعاملات جرم و انرژی با هم صورت می‌گیرد. این تعاملات بر اساس قانون اول ترمودینامیک استوار شده است و بیان ریاضی آن عبارتست از:

قانون
بقای
انرژی

$$\left(\text{نرخ تغییرات انرژی} \right) = \left(\text{نرخ خالص} \right) - \left(\text{انجام کار} \right) - \left(\text{افزایش گرما} \right) - \left(\text{درونی و سنسک} \right)$$

در این رابطه داریم:

e : انرژی درونی (Internal Energy)

q : شاررسانه‌ای

در این رابطه انرژی سنسک هم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{\vec{v} \cdot \vec{v}}{2} \quad \text{یا} \quad \frac{\vec{v} \cdot \vec{v}}{2}$$

بنابراین معادلات تغییر انرژی عبارتست از:

$$\frac{D}{Dt} \int_{V(t)} \rho \left(\frac{\vec{v} \cdot \vec{v}}{2} + e \right) dV = \int_A \vec{n} \cdot (-\vec{q}) dA + \int_A (\vec{n} \cdot \vec{c}) \vec{v} dA + \int_V \rho \vec{g} \cdot \vec{v} dV$$

①
شاررسانه‌ای
تشیور
مستضات کار حاصل از انرژی حاصل از سطح

کار حاصل از نیروی بدنه

در رابطه بالا نیز دوباره باید انتگرالهای سطح را به حجم تبدیل کنیم و یکبار هم از قضیه انتقال رینولدز مستضات لاگرنژی را مطابق صفحه بعد به مستضات اولبری تعریف می‌کنیم:

$$\textcircled{1} \frac{D}{Dt} \int_{V_s(t)} \rho (e + \frac{\vec{v}\vec{v}}{\gamma}) = \int_V \rho \left(\frac{De}{Dt} + \frac{1}{\gamma} \times \frac{D(\vec{v}\cdot\vec{v})}{Dt} \right) = \int_V \rho \left(\frac{De}{Dt} + \vec{v} \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} \right)$$

و اگر از قضیه گاوس استفاده کنیم، نهایتاً خواهیم داشت:

$$\int_{V_c=V} \rho \left(\frac{De}{Dt} + \vec{v} \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} \right) dV = \int_{V_c=V} (-\vec{v}\vec{q} + \vec{v}\cdot\vec{G} + \rho\vec{g}\cdot\vec{v}) dV$$

اگر همه را به یک طرف بیاوریم و عبارت داخل انتگرال را برابر با صفر قرار بدهیم خواهیم داشت:

$$\rho \left(\frac{De}{Dt} + \vec{v} \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} \right) = -\vec{v}\cdot\vec{q} + \vec{v}\cdot\vec{G} + \rho\vec{g}\cdot\vec{v} \quad \textcircled{I}$$

توجه ۱

رابطه بدست آمده را اگر با رکنیم به فرمهای مختلف و در دستگا‌های مختلف بیان می‌گردد. این معادلات بدست آمده در APPENDIX B و در صفحات ۱۴۹ و ۱۵۰ آورده شده است.

توجه ۲

جدول ۱-۴-۱۱ (Table 11.4.1) که ضمیمه این جزوه شده است، معادله حرکت و انرژی را بر حسب جملات مختلف گفته شده که کاربرد آن برای مهندسی کاربرد دارد و تنها با قوانین ترمودینامیکی بدست آمده است.

«معادله انرژی مکانیکی» را در ادامه اثبات در نظر می‌گیریم، از این رو برای این معادله از (معادله مومنتریم × سرعت) بدست می‌آید:

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho\vec{g} + \vec{v}\cdot\vec{G} \quad \text{معادله مومنتریم}$$

اگر رابطه بالا را در \vec{v} ضرب کنیم، خواهیم داشت:

$$\textcircled{II} \rho \vec{v} \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho\vec{g}\cdot\vec{v} + \vec{v}\cdot\vec{v}\cdot\vec{G} \quad \text{معادله انرژی مکانیکی}$$

با استفاده از رابطه \textcircled{I} و \textcircled{II} به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\rho \frac{De}{Dt} + \rho\vec{g}\cdot\vec{v} + \vec{v}\cdot\vec{v}\cdot\vec{G} = -\vec{v}\cdot\vec{q} + \vec{v}\cdot\vec{G} + \rho\vec{g}\cdot\vec{v}$$

بنابراین رابطه زیر برای ما حاصل می‌گردد:

$$\rho \frac{De}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q} - \rho \nabla \cdot \vec{v} + \tau : \nabla \vec{v}$$

یادآوری

$$\tau : \nabla \vec{v} = \nabla \cdot \tau \cdot \vec{v} - \vec{v} \cdot \nabla \cdot \tau$$

باتوجه به APPENDIX A داریم:

این رابطه تابع حالت است و باید از کمیات قابل اندازه‌گیری در ترمودینامیک استفاده می‌کنیم:

$$de = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} - p \right] d\tilde{v}$$

در این رابطه ما خواهیم داشت:

$$\tilde{v} = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Specific Volume})$$

ما بر اساس کمیت قابل اندازه‌گیری آن را تبدیل می‌کنیم و بعد از آن مشتق می‌گیریم و داریم:

$$\frac{De}{Dt} = C_v \frac{DT}{Dt} + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} - p \right] \frac{D\tilde{v}}{Dt}$$

در این رابطه ای که بیان شده داریم:

$$\left(\tilde{v} = \frac{1}{\rho} \right) \rightarrow \frac{D\tilde{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{D\rho}{Dt} \quad *$$

در رابطه بالا باتوجه به معادله پیوستگی داریم:

$$-\frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} = \nabla \cdot \vec{v} \quad **$$

باتوجه به معادله * و ** داریم:

$$\frac{D\tilde{v}}{Dt} = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \vec{v}$$

با استفاده از معادله بالا و معادله * به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\rho \frac{De}{Dt} = \rho C_v \frac{DT}{Dt} + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} - p \right] \nabla \cdot \vec{v}$$

باتوجه به (Table 11.4.1) رابطه (I) را درست چپ معادله انرژی قرار می‌دهیم و داریم:

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\tilde{v}} \nabla \cdot \vec{v} - \rho \nabla \cdot \vec{v} = -\nabla \cdot \vec{q} + \tau : \nabla \vec{v} - \rho \nabla \cdot \vec{v}$$

بنابراین رابطه بیان‌کننده در صفحه بعد بدست می‌آید:

$$\underbrace{\rho C_v \frac{DT}{Dt}}_{\text{تغییرات کلی دما}} = \underbrace{-\nabla \cdot \vec{q}}_{\text{کار حاصل از Conduction}} - \underbrace{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \nabla \cdot \vec{V}}_{\text{کار حاصل از انبساط یا انقباض}} + \underbrace{\tau : \nabla \vec{V}}_{\text{کار حاصل از نیروی ویسکوز}}$$

بنابراین تغییرات دمای ناشی از Conduction و همچنین کار حاصل از انبساط و یا انقباض به گونه ای است که تغییرات مثبت انبساط و تغییرات منفی انقباض است. همچنین کار حاصل از نیروی ویسکوز نیز را شامل می شود. اگر سیستم گازی باشد $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)$ هم باید بدست آورده به عنوان مثال در گاز ایده آل داریم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P = \bar{T}$$

$$PV = nRT \quad \text{مشتق کنده از}$$

بنابراین در گاز ایده آل خواهیم داشت:

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q} - \rho \nabla \cdot \vec{V} + \tau : \nabla \vec{V}$$

فرم دیگر موازنه انرژی

$$e = h - P \tilde{v}$$

همانند همسر کار را برای C_p می توان کرد، بنابراین داریم:

برای اثبات اگر از P اثبات را شروع کنیم داریم

$$\tilde{v} = \frac{1}{\rho} \rightarrow e = h - \frac{P}{\rho}$$

انرژی درونی را اگر بر حسب آنتالپی بنویسیم، داریم:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{P}{\rho} \right) = \rho \frac{De}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q} - \rho \nabla \cdot \vec{V} + \tau : \nabla \vec{V}$$

اگر از این رابطه مشتق بگیریم و بعد آن را ساده کنیم، داریم:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{DP}{Dt} - \cancel{\rho \nabla \cdot \vec{V}} = -\nabla \cdot \vec{q} - \cancel{\rho \nabla \cdot \vec{V}} + \tau : \nabla \vec{V}$$

اگر از معادله پیوستگی هم استفاده کنیم:

$$\text{معادله پیوستگی} \quad \nabla \cdot \vec{V} = -\frac{1}{\rho} \frac{DP}{Dt}$$

با دخالت دادن معادله پیوستگی خواهیم داشت:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q} + \frac{DP}{Dt} + \tau : \nabla \vec{V}$$

فرم دیگر معادله انرژی

معادله بدست آمده، معادله (H) از (Table 11.4.1) است.

* انتقال جرم در فصل مشترک :

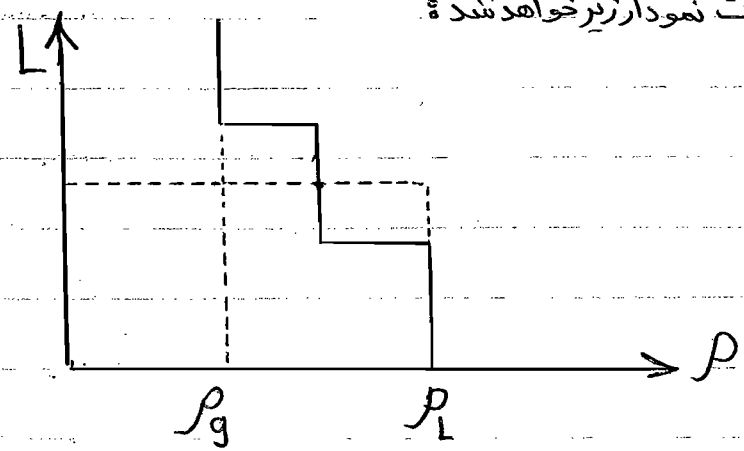
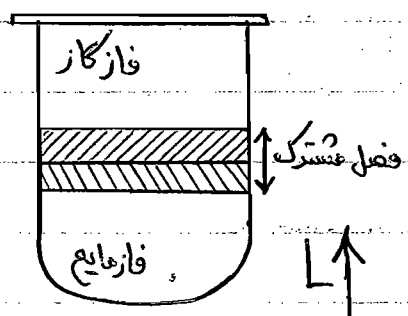
دوره های انتقال در فصل مشترک شامل سطح بین ۲ فاز مختلف است که برای مواد مختلف تا حدود $10-200^\circ A$ می باشد. این اندازه در حد نا نو است. در دوره کارشناسی برای بیان فصل مشترک،

این راه صورت یک فاز سوم در نظر می گرفتیم.

اگر در داخل ظرفی به صورت روبرو از هاج

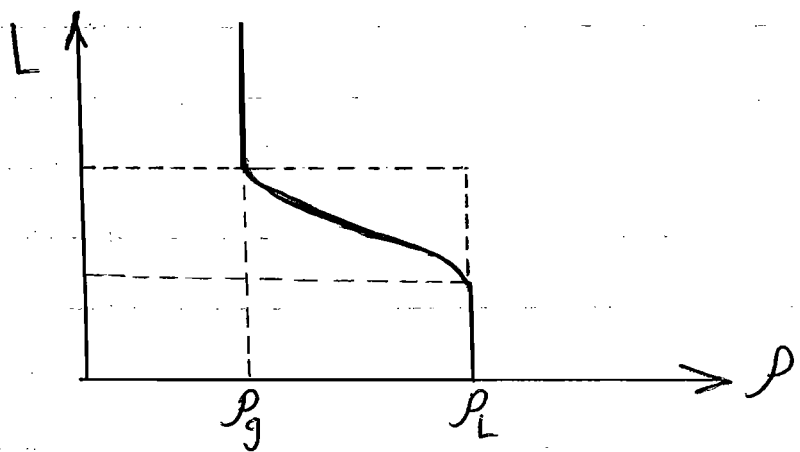
عبر قابل استخراج استفاده می کردیم، تغییرات

در فاز به صورت نمودار زیر خواهد شد :



فرض اول

با فرض می گیریم که غلظت از فاز گاز به فاز مایع به طور تدریجی تغییر می کند :



فرض دوم

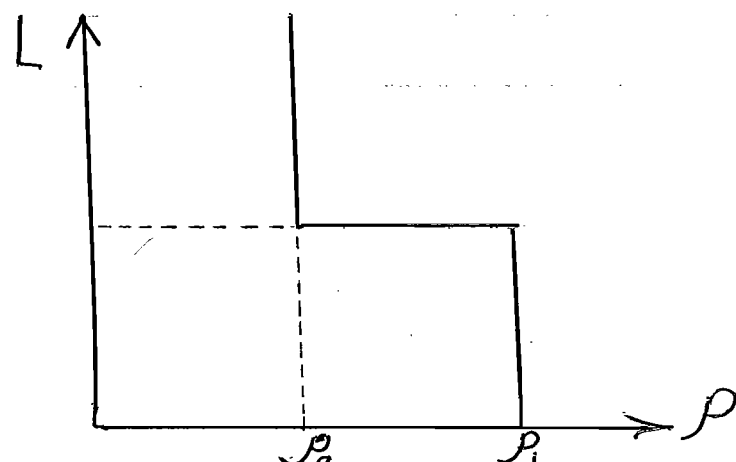
این فرضیاتی که در بالا کردیم، با بررسی اندازه ملکولها مطابقت ندارد. بنابراین لازم است برای آن

تعریف جدیدی بیان کنیم. مادر سطح

مشترک یک سطح گسسته تعریف می کنیم.

اگر برای این سطح بخواهیم نمودار

ترسیم کنیم به صورت روبرو در می آید :



که به آن رابطه *Jump Balance* می‌گوئیم که قوانین بقا و ... را می‌نویسیم که با این فرض فیزیک آن را در نظر می‌گیریم. به عنوان مثال در برج استخراج که باید توزیع را در سیستم انجام دهیم تا انتقال جرم صورت گیرد، از این رو مناسبه سطح تماس بسیار مهم است. وقتی سروکا رها یا قطره و یا حباب است می‌بایست تغییرات آن را با استفاده از تعلیلات بالا استفاده کرد و معادلات آن پیچیده می‌شود.

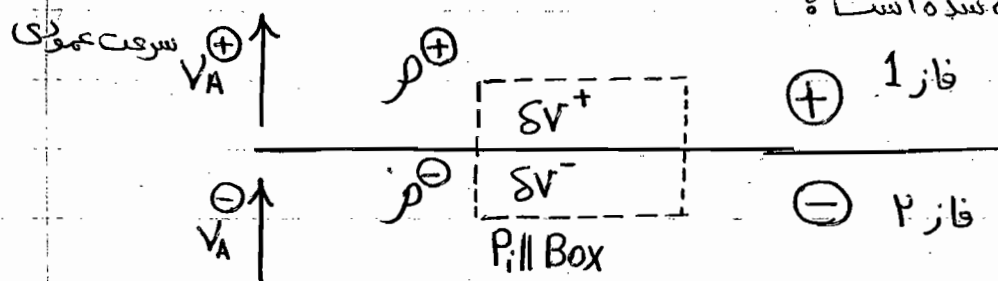
* Interfacial Transport Phenomena (sluttery) SPRINGEL 1990

* Advanced Transport phenomena (sluttery) (مسعود زمانی) دانشگاه کمبریج

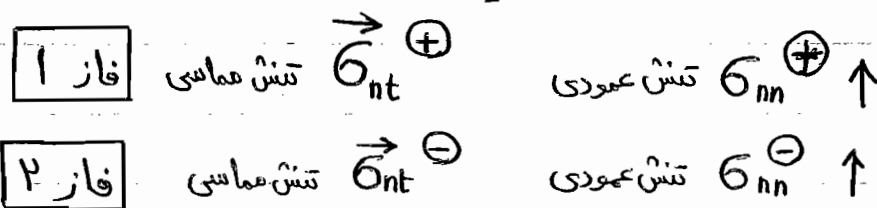
* Momentum heat & Mass Transfer in Convection sluttery (MG Graw Hill 1997)

منابع برای مطالعه بیشتر

برای نفوذ سطح تماس *Jump* ما سطح تماس را به صورت گسسته تعریف می‌کنیم. به طور نمادین در شکل زیر نشان داده شده است:



برای اینکه انتقال بین فاز ۱ و ۲ انجام دهیم، المانی را به نام Pill Box در نظر می‌گیریم. تمام بررسی‌ها در شرایط ϕ^+ و ϕ^- در نظر می‌گیریم. تنش‌های موجود در شکل بالا عبارتست از:



خود سطح هم ممکن است متحرک باشد. مثل برجهای استخراج که در فرایند حباب را سطوح متحرک حرکت می‌کنند. در هنگام زوب بخ هم سطح تماس متحرک است. رابطه بقای جرم را برای این سطوح تماس در نظر می‌گیریم. در این فرضیات قانون اول ترمودینامیک و قانون دوم نیوتون نباید نغز گردد.

* قانون بقای جرم:

رابطه موازنه قانون بقای جرم به صورت روبرو است: $\text{تجمع} = \text{خروجی} - \text{ورودی}$

اگر روابط را برای تنش عمودی (normal) در نظر بگیریم، با فرض اینکه محاسباتمان از \ominus به \oplus می رود داریم:

$$\rho^{\ominus} V_n^{\ominus} - \rho^{\oplus} V_n^{\oplus} = \frac{d}{Adt} (\rho^{\oplus} \delta V^{\oplus} - \rho^{\ominus} \delta V^{\ominus})$$

در رابطه بالا ما داریم:

$$\delta V^{\oplus} \rightarrow 0 \quad \delta V^{\ominus} \rightarrow 0$$

از این روابط بالا به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\rho^{\ominus} V_n^{\ominus} - \rho^{\oplus} V_n^{\oplus} = 0$$

ما فرض می‌گیریم، سرعت فصل مشترک $V_s = 0$ باشد. در نتیجه V_n^{\oplus} ما به صورت زیر در می‌آید:

$$V_n^{\oplus} = \frac{\rho^{\ominus} V_n^{\ominus}}{\rho^{\oplus}}$$

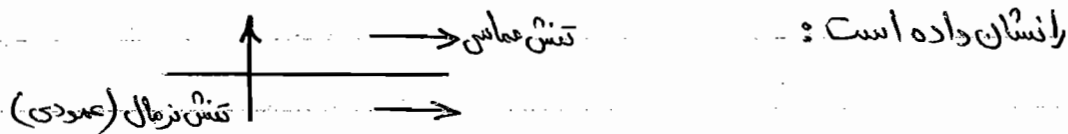
اگر سطح تماس متحرک باشد ($V_s \neq 0$) باشد آنگاه خواهیم داشت:

$$\rho^{\ominus} (V_n^{\ominus} - V_s) = \rho^{\oplus} (V_n^{\oplus} - V_s)$$

اگر جهت تنش عمادی را در نظر بگیریم، رابطه بالایی صغفه به صورت زیر در می‌آید:

$$V_t^{\oplus} = V_t^{\ominus}$$

توجه کنید چون حرکت در جهت طولی است و تغییری در جهت ارتفاع ندارد. شکل زیر این مطلب



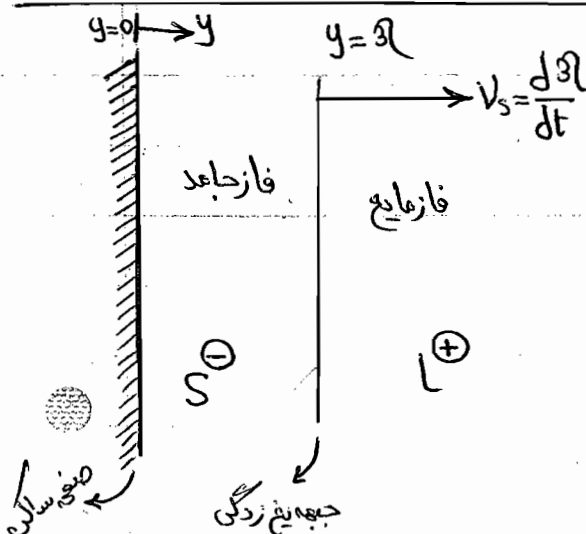
مثال انجماد (Freezing)

عملیات انجماد یا تشکیل یخ و همچنین ذوب کردن دارای شکل عملیاتی به صورت روبرو است:

در شکل روبرو جعبه با میزان یخ زدگی تغییر مکان می‌دهد که همان تغییر مکان سطح تماس است.

(سیال حرکت عمودی ندارد)

معادلات سطح تماس jump آن را حساب کنید:



حل) برای حل فاز جابجی را S^{\oplus} و فاز مایع را L^{\ominus} در نظر می‌گیریم. اگر موازنه جرم $Jump$ را در نظر بگیریم، داریم:

$$\rho^L (V_n^L - V_s) = \rho^S (V_n^S - V_s)$$

فاز جامد ساکن است.

از اینرو داریم:

$$\rho^L \left(V_L - \frac{d\mathcal{L}}{dt} \right) = -\rho^S \left(\frac{d\mathcal{L}}{dt} \right)$$

اگر سرعت حرکت مایع را بر اساس سرعت فصل مشترک در نظر بگیریم داریم:

$$V_L = \left(\frac{\rho^S}{\rho^L} - 1 \right) \frac{d\mathcal{L}}{dt}$$

در حالت عمومی $\rho^S > \rho^L$ است. در نتیجه $V_L < V_s$ می‌شود و جنبه یخ زدگی به سمت عقب نقل مکان می‌کند.

آب یک استثنا است. برای آب $\rho^S < \rho^L$ است. بنابراین جنبه یخ زدگی به سمت جلو پیشروی می‌کند و جامد افرایش حجم پیدا می‌کند.

اگر از روابط سطح تماس $Jump$ استفاده نکنیم، حجم عملیات زیاد می‌شود. اگر همین روابط را برای انتقال حرارت استفاده کنیم مشاهده می‌کنیم که شیب انتقال دما در ۲ سال تغییر پیدا می‌کند. از این خاصیت برای ساخت ترموکوپل استفاده می‌شود. در سطح تماس $Jump$ برای خلاصه تر کردن ما از اپراتور $Jump$ استفاده می‌کنیم که آن را به صورت زیر نشان می‌دهند:

$$[] : \text{Jump Operator}$$

این اپراتور به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$[] = ()^+ - ()^-$$

به عنوان مثال موازنه انتقال جرم $Jump$ به صورت زیر می‌باشد:

$$\rho [(V_n - V_s)] = 0$$

این رابطه برین معنی است:

$$\rho [(V_n - V_s)] = \rho^{\oplus} (V_n^{\oplus} - V_s^{\oplus}) - \rho^{\ominus} (V_n^{\oplus} - V_s^{\ominus})$$

در این رابطه $\rho \neq 0$ است. $(V_n - V_s)$ هم مخالف همراست است. بنابراین ما نتیجه می‌گیریم که flux (شار) انتقال جرم همراست و به عبارت دیگر قانون لاوازیه است. به طور جداگانه قانون بقای جرم و هونتوم را هم برای فعل مشترک می‌نویسیم.

* قانون بقای هونتوم :

این قانون شکل دیگری از قانون دوم نیوتون است. بیان قانون دوم نیوتون به صورت زیر است:

$$\left(\begin{array}{l} \text{برای نرخ ورودی} \\ \text{های وارد شده} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{rate زمانی} \\ \text{تغییرات هونتوم} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص} \\ \text{خروجی سیستم} \end{array} \right)$$

هونتوم به طور کلی عبارتست از: جرم \times سرعت = هونتوم (اندازه حرکت)

بنابراین لازمه آن وجود جرم است که تغییرات آن را بر روی موارد زیر در نظر می‌گیریم:

$$\delta V^+ \rightarrow 0$$

$$\delta V^- \rightarrow 0$$

به واسطه اینکه $\delta V \rightarrow 0$ ، rate زمانی تغییرات هونتوم صفر می‌شود و به صورت

زیر در می‌آید:

$$\left(\begin{array}{l} \text{برای نرخ ورودی} \\ \text{وارد شده} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص} \\ \text{خروجی سیستم} \end{array} \right)$$

این نیروها شامل دو نیروی بدنی و سطحی می‌شود:

الف) نیروی بدنی: معمولاً این نیروی بدنی گرانش است که به کل حجم وارد می‌شود.

$$\rho^+ g \delta V^+ + \rho^- g \delta V^- \rightarrow 0$$

ب) نیروی سطحی: این نیروها شامل تنش است که این تنش‌ها به صورت زیر بیان می‌گردد:

* تنش عمودی \Leftarrow به صورت عمود بر سطح تماس وارد می‌شود و در سطح تماس ما برای رابطه

$$\sigma_{nt}^+ = \sigma_{nt}^-$$

تنش داریم:

رابطه تنش که در بالا بیان شده است به صورت زیر می‌باشد:

$$\sigma = P I + \tau$$

تنش = فشار \times نیروی برشی واحد

* تنش افقی \Leftarrow مثل رابطه تنش عمودی است ولی چون تنش افقی و نیروهای

فشاری نداریم بنابراین داریم:

$$P=0 \Rightarrow \sigma_{nt} = \tau_{nt} \rightarrow \tau_{nt}^+ = \tau_{nt}^-$$

تنش افقی

در تنش نرمال (عمودی) برای جهت عماسی مولفه نداریم ولی برای جهت عمودی داریم. بنابراین رابطه را برای جهت عمودی می نویسیم و داریم:

$$\begin{pmatrix} \text{برایند نیروهای} \\ \text{خارج شده} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{نرخ خالص زمانی} \\ \text{خروج از سیستم} \end{pmatrix}$$

برایند نیروهای خارجی فقط نیروی تنش عمودی است که از این رو خواهیم داشت:

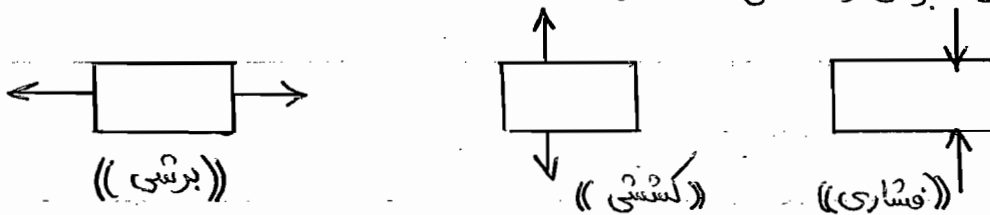
$$\left(m^\circ (v_n^+ - v_s) - m^\circ (v_n^- - v_s) \right) \delta A = (\sigma_{nn}^+ - \sigma_{nn}^-) \delta A$$

در رابطه بالا، اگر δA را از دو طرف حذف کنیم و رابطه تنش برای ما عبارتست از:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

نکته

این مولفه دارای ۳ نوع نیرو در سه جهت است که باعث ایجاد تنش می شود. این نیروها شامل نیروهای فشاری، برشی و کششی است:



با حذف δA ما خواهیم داشت:

$$m^\circ (v_n^+ - v_s) - m^\circ (v_n^- - v_s) = \sigma_{nn}^+ - \sigma_{nn}^-$$

در رابطه ای که بدست آمد را فرض می گیریم سطح تماس jump ساکن است بنابراین $v_s = 0$ از اینرو رابطه بالا به صورت زیر خلاصه می گردد:

$$m^\circ (v_n^+ - v_n^-) = \sigma_{nn}^+ - \sigma_{nn}^-$$

مطابق توضیحات صفحه قبل که برای تنش نرمال (عمودی) داده بودیم، σ عبارتست از:

$$\sigma = P + \tau_{nn}$$

از این رو رابطه زیر حاصل می شود:

$$m^\circ (v_n^+ - v_n^-) = (P^+ - P^-) - (\tau_{nn}^+ - \tau_{nn}^-)$$

$$0 = m^\circ (v_n^+ - v_n^-) + (P^+ - P^-) - (\tau_{nn}^+ - \tau_{nn}^-)$$

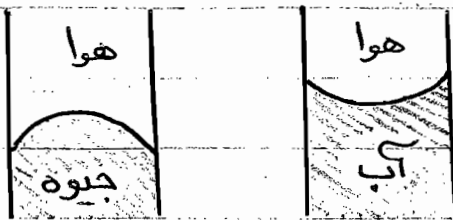
وچنانچه از اینرطور jump استفاده کنیم، داریم:

معادله موازنه مومنتوم
برای فصل مشترک

$$\left[m^\circ (v_n - v_s) + P - \tau_{nn} \right] = 0$$

رابطه‌ای که در انتهای صفحه قبل بدست آمد، به شرط تفت بودن فصل مشترک است. ولیکن

بعضی از سیالات مثل آب و جیوه مطابق شکل روبرو سطوح آنها دارای تفرق و تحدب است:



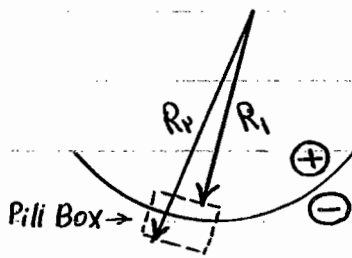
ولی ما در بیشتر مواقع آن را تفت در نظر می‌گیریم. اگر بخواهیم برای فصل مشترک غیر تفت (محدب و مقعر) رابطه بنویسیم داریم:

$$\left[m^\circ (V_n - V_s) + \rho - \tau_{nn} \right] = \pm \Delta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

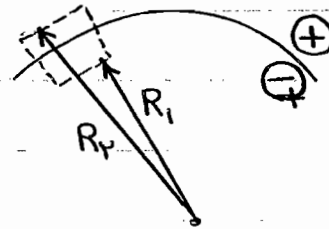
در رابطه‌ای که در بالا بدست آمد داریم:

* Δ : کشش سطحی است.

* R_1 و R_2 : شعاع‌هایی است که توضیحات آن به صورت زیر است:



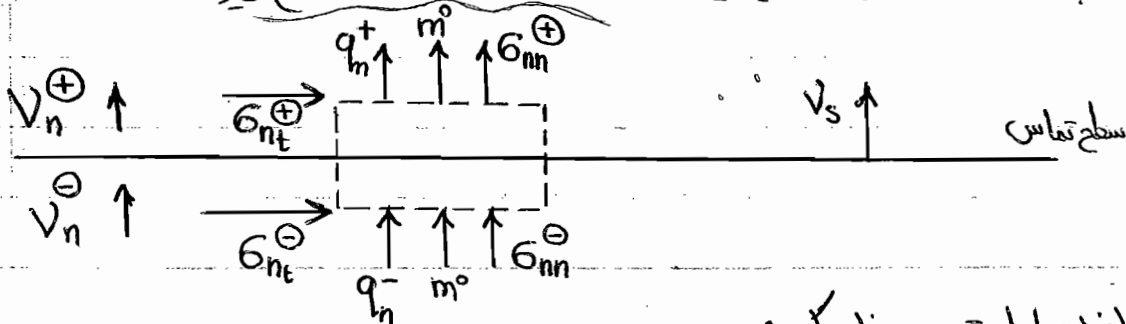
R_1 و R_2 مثبت می‌شود



R_1 و R_2 منفی می‌شود

* قانون بقای انرژی در فصل مشترک:

معادله انرژی بر اساس قانون اول ترمودینامیک استوار شده است که با توجه به سطح زیر:



مطابق قانون اول ترمودینامیک:

$$\left(\begin{array}{l} \text{نرخ زمان} \\ \text{تغییرات} \\ \text{انرژی درونی} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص افزایش} \\ \text{گرما از طریق} \\ \text{هدایت} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص افزایش} \\ \text{انرژی و سنسنگ داخلی} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص انجام کار} \\ \text{توسط سیستم بر روی} \\ \text{محیط} \end{array} \right) = 0$$

۱
۲
۳
۴

در رابطه انتقاي صفحه قبل، ما تک تک عبارتها را مورد برسي قرار مي دهيم و در نهايت در رابطه اصلي جاگذاري مي کنيم. با توجه به رابطه انتقاي صفحه قبل داريم:

$$\boxed{1} \quad \left(\begin{array}{l} \text{نرخ زمان} \\ \text{تغييرات} \\ \text{انرژي دروي} \end{array} \right) = 0 \rightarrow \text{چون } \delta V \text{ به سمت صفر مي رود هم } \delta V^+ \text{ و } \delta V^- \rightarrow 0$$

$$\boxed{2} \quad \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص افرایش} \\ \text{گرما از طریق هدایت} \end{array} \right) = (-q_n^+ + q_n^-) \delta A \quad \text{سارهدايي}$$

$$\boxed{3} \quad \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص افزايش} \\ \text{انرژي و سستیک داخلی} \end{array} \right) = \left[m^\circ (e^- + \frac{v^{\circ p}}{\gamma}) - m^\circ (e^+ + \frac{v^{+p}}{\gamma}) \right] \delta A$$

$$\boxed{4} \quad \left(\begin{array}{l} \text{نرخ خالص انجام کار توسط} \\ \text{سستیم بر روی محیط} \end{array} \right) = [v_n^+ \sigma_{nn}^+ - v_n^- \sigma_{nn}^-] \delta A$$

در روابطی که در بالا بدست آمد، عبارات زیر را جایگزین می کنیم:

$$* \sigma_{nn} = -P + \tau_{nn}$$

$$* m^\circ = \rho^+ (v_n^+ - v_s) = \rho^- (v_n^- - v_s)$$

$$* e = \frac{h-p}{\rho} \begin{cases} \rightarrow e^+ = h^+ - \frac{p^+}{\rho^+} & \text{برای فاز 1} \\ \rightarrow e^- = h^- - \frac{p^-}{\rho^-} & \text{برای فاز 2} \end{cases}$$

همه عبارتها را که در بالا مورد برسي قرار دادیم، اگر در رابطه انتقاي صفحه قبل قرار بدهیم داریم:

$$\boxed{1} + \boxed{2} + \boxed{3} - \boxed{4} = 0 \rightarrow$$

$$m^\circ \left[\left(h^+ - \frac{p^+}{\rho^+} + \frac{v^{\circ p}}{\gamma} \right) - \left(h^- - \frac{p^-}{\rho^-} + \frac{v^{\circ p}}{\gamma} \right) \right] =$$

$$= - (q_n^+ - q_n^-) + v_n^+ (-P^+ + \tau_{nn}^+) - v_n^- (-P^- + \tau_{nn}^-)$$

* فرم بی بعد موازنه Jump :

هدف از بی بعد کردن معادله این است که از محاسبات بی مورد ابعاد راحت بشویم. ما می توانیم به جای تاثیر مختص، تاثیر بدیده را مورد بررسی قرار بدهیم. به عنوان مثال در عدد رینولدز Re به جای بررسی سرعت، چگالی و دانسیته به طور جداگانه تنها از بدیده اثر گذران استفاده می کنیم. عملاً در بررسی سرعت ها، بستگی به بدیده هایی که برای آن در نظر می گیریم، گاهی سرعت متوسط، سرعت ابتدا، سرعت انتها، سرعت نسبی و... در سرعت مسافت بیان می گردد. به عنوان مثال در مباحث انتقال حرارت داریم:

$$\frac{T}{T_{\infty}} \Rightarrow \text{نسبت متوسط رفتار} \Rightarrow \frac{T - T_0}{T_{\infty} - T_0} ; \text{نسبت نسبت به محیط} \Rightarrow \frac{T}{T_{\infty}}$$

به طور کلی با بی بعد کردن، از جدی شدن و سفید شدن محاسبات جلوگیری می شود. در بی بعد کردن نوع و مقیاس آن برای ما اهمیت دارد. در زیر چند نمونه از عبارات مهم در بی بعد نمودن معادلات بیان شده است:

* u : سرعت مسافت

* L : طول مسافت

* ΔT^{\oplus} : مقدارهای مسافت در فاز \oplus

* ΔT^{\ominus} : مقدارهای مسافت در فاز \ominus

بنابراین در بیان سرعت بی بعد ما داریم:

$$V_n^{\oplus} = \frac{V_n^{\oplus}}{u} ; V_n^{\ominus} = \frac{V_n^{\ominus}}{u}$$

$$V_t^{\oplus} = \frac{V_t^{\oplus}}{u} ; V_t^{\ominus} = \frac{V_t^{\ominus}}{u}$$

برای بی بعد سازی دما نیز روابط زیر را داریم:

$$\theta^{\oplus} = \frac{T^{\oplus} - T_s}{\Delta T^{\oplus}}$$

$$\theta^{\ominus} = \frac{T^{\ominus} - T_s}{\Delta T^{\ominus}}$$

اگر موازنه جرم را برای آن در نظر بگیریم:

$$m^{\circ} = \rho^{\oplus} (V_n^{\oplus} - V_s) = \rho^{\ominus} (V_n^{\ominus} - V_s) \leftarrow m^{\circ} = \rho u$$

$$\rho^{\oplus} (V_n^{\oplus} u - V_s u) = \rho^{\ominus} (V_n^{\ominus} u - V_s u)$$

$$\frac{\rho^{\oplus}}{\rho^{\ominus}} (V_n^{\oplus} - V_n^{\ominus}) = (V_n^{\ominus} - V_s)$$

موازنه جرم کلی تابع سرعت بی بعد و دانسیته بی بعد

فاز \oplus و \ominus در مسافت جزوه بیان شده است

سرعت بی بعد تنش نرمال (عمودی) $\rightarrow V_n^{\oplus} = \frac{V_n^{\oplus}}{u}$

سرعت بی بعد تنش افقی $\rightarrow V_t^{\oplus} = \frac{V_t^{\oplus}}{u}$

* موازنه هونتوم یعنی بعد :

موازنه هونتوم را ما بر اساس تنشهای مختلف زیر بیان می کنیم :

الف) تنش برشی (عماسی)

ب) تنش عمودی (نرمال)

الف) تنش برشی (عماسی) : برای موازنه جهت عماسی بدون تجمع داریم :

$$\tau_{nt}^{\oplus} = \tau_{nt}^{\ominus}$$

این معادلات برای تنش در APENDIX B و در جدول B.1 ، B.2 ، و رابطه B.1-4 به صورت زیر است :

$$\mu^{\oplus} \left(\frac{\partial V_n^{\oplus}}{\partial x_t} + \frac{\partial V_t^{\oplus}}{\partial x_n} \right) = \mu^{\ominus} \left(\frac{\partial V_n^{\ominus}}{\partial x_t} + \frac{\partial V_t^{\ominus}}{\partial x_n} \right)$$

در معادله بالا ما باید مقادیر رابطه های زیر را در نظر بگیریم :

$$X_t = \frac{x_t}{L} \quad ; \quad X_n = \frac{x_n}{L}$$

اگر ما استوانه دانسته باشیم ، شعاع را در نظر می گیریم . اگر سطح مقطع ذوزنقه باشد ، از رابطه قطر هیدرولیکی استفاده می کنیم . از این رو پس از بی بعد کردن خواهیم داشت :

$$\mu^{\oplus} \left(\frac{u}{L} \right) \left(\frac{\partial V_n^{\oplus}}{\partial X_t} + \frac{\partial V_t^{\oplus}}{\partial X_n} \right) = \mu^{\ominus} \left(\frac{u}{L} \right) \left(\frac{\partial V_n^{\ominus}}{\partial X_t} + \frac{\partial V_t^{\ominus}}{\partial X_n} \right)$$

$$\underbrace{\left(\frac{\mu^{\oplus}}{\mu^{\ominus}} \right)}_{\text{جرم}} \left(\frac{\partial V_n^{\oplus}}{\partial X_t} + \frac{\partial V_t^{\oplus}}{\partial X_n} \right) = \left(\frac{\partial V_n^{\ominus}}{\partial X_t} + \frac{\partial V_t^{\ominus}}{\partial X_n} \right)$$

ب) تنش عمودی (normal) : در جهت عمودی اگر رابطه B.1.4 را در

APPENDIX B در نظر بگیریم ، داریم :

$$m^{\circ} (V_n^{\oplus} - V_n^{\ominus}) = -(p^{\oplus} - p^{\ominus}) + (\tau_{nn}^{\oplus} - \tau_{nn}^{\ominus}) \quad (\star)$$

برای رابطه (\star) کمیات زیر را در نظر می گیریم :

$$\tau_{nn}^{\oplus} - \tau_{nn}^{\ominus} = \rho \mu^{\oplus} \left(\frac{\partial V_n^{\oplus}}{\partial x_n} \right) - \rho \mu^{\ominus} \left(\frac{\partial V_n^{\ominus}}{\partial x_n} \right)$$

$$p^{\oplus} = \frac{p^{\oplus}}{\rho^{\oplus} u^{\oplus}} \quad ; \quad p^{\ominus} = \frac{p^{\ominus}}{\rho^{\ominus} u^{\ominus}} \quad ; \quad V_n^{\oplus} = \frac{v_n^{\oplus}}{u} \quad ; \quad X_n = \frac{x_n}{L}$$

با قراردادن مقادیری بعد شده انتقایی صفت قبل در معادله \star داریم:

$$\rho^+ u^2 (V_n^+ - V_s) (V_n^+ - V_n^-) = - (\rho^+ u^2 P^+ - \rho^- u^2 P^-) +$$

$$+ 2\mu^+ \left(\frac{u}{L}\right) \left(\frac{\partial V_n^+}{\partial x_n}\right) - 2\mu^- \left(\frac{u}{L}\right) \left(\frac{\partial V_n^-}{\partial x_n}\right)$$

اگر این رابطه را مرتب کنیم، خواهیم داشت:

$$(V_n^+ - V_s) (V_n^+ - V_n^-) = - \left(P^+ - \left(\frac{\rho^-}{\rho^+}\right) P^- \right) + \left[\frac{\mu^+}{\rho^+ u L} \right] \frac{\partial V_n^+}{\partial x_n}$$

\downarrow
 $\frac{1}{Re^+}$

$$- \left(\frac{\rho^-}{\rho^+}\right) 2 \left[\frac{\mu^-}{\rho^- u L} \right] \frac{\partial V_n^-}{\partial x_n}$$

\downarrow
 $\frac{1}{Re^-}$

بنابراین رابطه بدست آمده در بالا تابعی از $\frac{\rho^-}{\rho^+}$ ، Re^+ و Re^- خواهد بود:

$$f\left(\frac{\rho^-}{\rho^+}, Re^+, Re^-\right)$$

بنابراین عبارت بالا را به صورت زیر می توان بی بعد کرد:

$$(V_n^+ - V_s) (V_n^+ - V_n^-) = - \left(P^+ - \frac{\rho^-}{\rho^+} P^- \right) + 2 \left(\frac{1}{Re^+} \right) \left(\frac{\partial V_n^+}{\partial x_n} \right) +$$

$$- 2 \left(\frac{\rho^-}{\rho^+} \right) \left(\frac{1}{Re^-} \right) \frac{\partial V_n^-}{\partial x_n}$$

موازنه انرژی یعنی بعد Jump :

اگر از جملات انرژی سنتیک صرف نظر کنیم، V^{\oplus} و V^{\ominus} که ما در مقایسه با h ، از آن صرف نظر می کنیم. (h آنهایی است) چون در مقایسه با h خیلی کوچک است بنابراین با توجه به این فرضیات داریم:

$$m^{\circ}(h^{\oplus} - h^{\ominus}) = -(q_n^{\oplus} - q_n^{\ominus}) - V_s (\rho^{\oplus} - \rho^{\ominus}) + (V_n^{\oplus} \tau_{nn}^{\oplus} - V_n^{\ominus} \tau_{nn}^{\ominus})$$

ما همچنین می دانیم که:

$$-(q_n^{\oplus} - q_n^{\ominus}) = k \frac{\partial T^{\oplus}}{\partial x_n} - k \frac{\partial T^{\ominus}}{\partial x_n}$$

باتوجه به APENDIX B ما داریم:

$$\tau_{nn} = \mu \frac{\partial V_n}{\partial x_n}$$

ما همچنین می دانیم:

$$m^{\circ} = \rho^{\oplus} (V_n^{\oplus} - V_s)$$

$$h^{\oplus} - h^{\ominus} = \Delta h$$

اگر همه را در رابطه جاگذاری کنیم خواهیم داشت:

$$\rho^{\oplus} u (V_n^{\oplus} - V_s) \Delta h = k^{\oplus} \frac{\partial \theta^{\oplus}}{\partial x_n^{\oplus}} \frac{\Delta T^{\oplus}}{L} - k^{\ominus} \frac{\partial \theta^{\ominus}}{\partial x_n^{\ominus}} \frac{\Delta T^{\ominus}}{L}$$

$$-V_s u (\rho^{\oplus} u^r P^{\oplus} - \rho^{\ominus} u^r P^{\ominus}) + \frac{\mu u^r}{L} \left(\mu^{\oplus} V_n^{\oplus} \frac{\partial V_n^{\oplus}}{\partial x_n} - \mu^{\ominus} V_n^{\ominus} \frac{\partial V_n^{\ominus}}{\partial x_n} \right)$$

$$\frac{1}{\rho u C^{\oplus} \Delta T^{\oplus}}$$

ظرفیت حرارتی: C

اگر رابطه بالا را در عبارت روبرو ضرب کنیم، رابطه زیر برای ما بدست خواهد آمد:

$$(V_n^{\oplus} - V_s) \frac{\Delta h}{C^{\oplus} \Delta T^{\oplus}} = \left(\frac{k^{\oplus}}{\rho^{\oplus} u L C^{\oplus}} \right) \frac{\partial \theta^{\oplus}}{\partial x_n} - \left(\frac{k^{\ominus}}{\rho^{\oplus} u L C^{\ominus}} \frac{\Delta T^{\ominus}}{\Delta T^{\oplus}} \right) \frac{\partial \theta^{\ominus}}{\partial x_n}$$

متناسب با عددی بعد استوانه $\frac{1}{Re^{\oplus} Pr^{\oplus}}$ $\frac{\mu}{\rho^{\oplus}} \left(\frac{C^{\oplus} \Delta T^{\oplus}}{C^{\oplus} \Delta T^{\oplus}} \right) \left(\frac{1}{Pr^{\oplus}} \frac{1}{Re^{\oplus}} \right)$

$$-V_s \left(\frac{u^r}{C^{\oplus} \Delta T^{\oplus}} \right) \left[\rho^{\oplus} - \left(\frac{\rho^{\ominus}}{\rho^{\oplus}} \right) \rho^{\ominus} \right] + \mu \left(\frac{u^r}{C^{\oplus} \Delta T^{\oplus}} \right) \left(\frac{\mu}{\rho^{\oplus} u L} \right)$$

$$\left[(V_n^{\oplus} \cdot \frac{\partial V_n^{\oplus}}{\partial x_n}) - \left(\frac{\mu^{\ominus}}{\mu^{\oplus}} \right) (V_n^{\ominus} \cdot \frac{\partial V_n^{\ominus}}{\partial x_n}) \right]$$

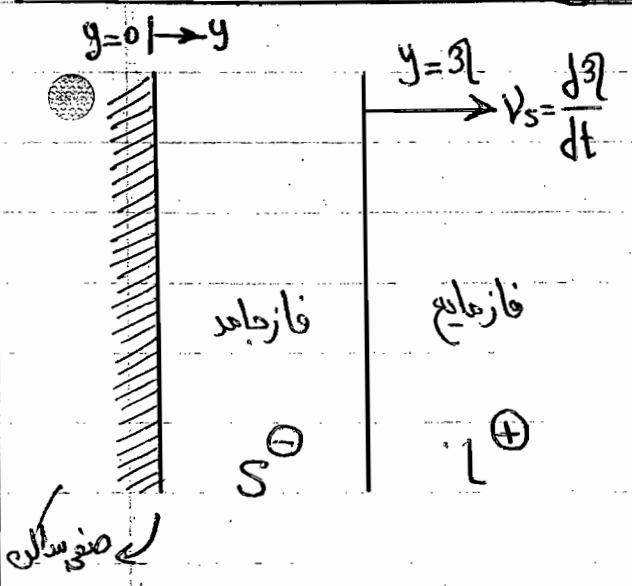
در صفحه قبل تعدادی عدد بی بعد بیان شده است که طبق تعریف عبارتند از:

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu} \quad Pr = \frac{K}{\mu C} \quad St = \frac{C \cdot \Delta T}{\Delta h}$$

رینولدز واتنل استوان

در انتقال حرارت بی فاز می صرف نظر از دما، چگالی و دانسیته می کنیم. ما فرض می کنیم تمامی این پارامترها ثابت هستند. در مثال آب و یخ اگر بخواهیم آن را بدون یخ کنیم، داریم:

مثال (Freezing) انجماد بی بعد



عملیات انجماد یا تشکیل جامد و همچنین ذوب کردن دارای شکل عملیات است: در شکل روبرو جبهه با میزان یخ زدگی تغییر مکان می دهد که همان تغییر مکان سطح تماس است. (فرض: سیال حرکت عمودی ندارد) معادلات بی بعد سطح تماس jump آن را حساب کنید:

حل

معادله موازنه انرژی را اگر برای آن بنویسیم خواهیم داشت:

* موازنه انرژی سطح تماس jump: $m^{\circ} (h^{\oplus} - h^{\ominus}) = -(q_m^{\oplus} - q_m^{\ominus})$

در این رابطه از انرژی جنبشی و تلفات ویسکوزیته آن صرف نظر شده است. با توجه به اینکه فاز مایع (L) را \oplus و فاز جامد (S) را \ominus در نظر گرفتیم، خواهیم داشت:

$$m^{\circ} (h_L - h_S) = K_L \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0^-} - K_S \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0^+}$$

$$m^{\circ} = -\rho^{\ominus} v_s = \rho_s \left(\frac{dy}{dt} \right)$$

برای یخ زدگی ما خواهیم داشت:

$$\Delta h_{\text{یخ زدگی}} = h_L - h_S$$

بنابراین رابطه ما خواهد شد:

$$-\rho_s \Delta h \left(\frac{d\beta}{dt} \right)_{\text{بنزدگی}} = K_L \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\beta} - K_S \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\beta} \quad *$$

در این رابطه $K_L = K_S$ است بنابراین خواهیم داشت:

$$-\rho_s \Delta h \left(\frac{d\beta}{dt} \right)_{\text{بنزدگی}} = 0$$

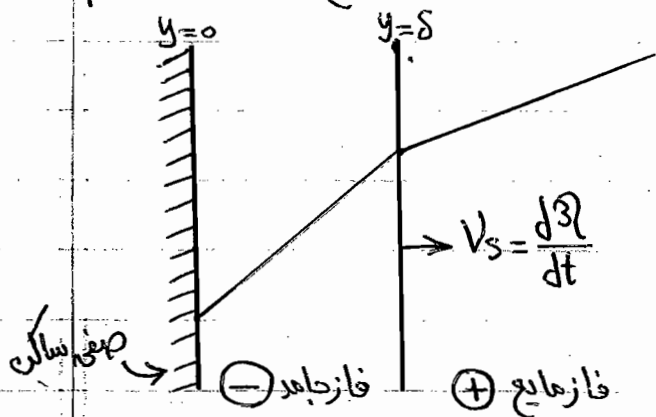
ولی واقعیت این است که عبارت بالا مخالف صفر است، چون:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\beta}^{\text{جامد}} \neq \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\beta}^{\text{مایع}}$$

بنابراین در رابطه * ما به این نتیجه می‌رسیم:

$$-\rho_s \Delta h \left(\frac{d\beta}{dt} \right) \neq 0$$

با توجه به آنچه گفته شد ما خط گرادیان دما متفاوت در فاز مایع و فاز گاز خواهیم داشت که به طور نمادین در شکل روبرو نشان داده شده است:



* معادله موشتوم با نفوذ:

مادرسیستم‌های چند جزئی فرقی می‌کنیم که نیروهای وارد بر بدنه متفاوت است. از این رو مجموع نیروها همان نیروهای بدنی است که اگر موازنه موشتوم را بنویسیم به این رابطه می‌رسیم:

$$\text{نیروی بدنه} = \int_V \rho_i G_i dV$$

$G_i \leftarrow$ نیروی بدنه وارد بر واحد جرم i

$$\rho \frac{DV}{Dt} = \sum_{i=1}^n \omega_i G_i - \nabla p + \nabla \cdot \sigma$$

در نهایت رابطه موثر هم به این صورت خواهد شد:

$$\rho \frac{DV}{Dt} = \sum_{i=1}^n \omega_i G_i - \nabla P + \nabla \cdot \tau$$

* موازنه انرژی نفوذ:

اگر معادله انرژی را در سیستمهای چند جزئی بیویسیم داریم:

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho_i \left(e_i + \frac{v_i v_i}{2} \right) = \int_A n \cdot q \, dA - \left[\sum (\rho_i G_i v_i) dV + \right]$$

(۱) نرخ تغییرات انرژی کل به زمان
 (۲) نرخ گرمای منتقل شده از طریق رسانایی
 (۳) نرخ کار انجام شده به واسطه نیروی بدنه

$$+ \int_A n \cdot G \cdot v \, dA - \int_{A_s} \sum n_i j_i \left(h_i + \frac{v_i v_i}{2} \right) dA \quad (*)$$

(۳) نرخ کار انجام شده به واسطه نیروی سطحی
 (۴) نرخ خروجی انرژی و انبالی و انرژی جنبشی از سیستم
 e_i : انرژی درونی

در این رابطه برای j_i داریم:

$$j_i = \rho_i (v_i - v) \rightarrow v_i = v + e \frac{j_i}{\rho_i}$$

توجه

این روابط از جدول Table 17.8.1 کتاب Bird حاصل شده که به صورت کپی شده در انتهای جزوه قرار داده شده است.

اگر این معادله را در رابطه جاگذاری کنیم، خواهیم داشت:

$$\sum \rho_i G_i v_i = \sum \rho_i G_i v + \sum j_i G_i$$

$$= \rho G_i v + \sum j_i G_i \quad \boxed{\rho_i = \omega_i \rho}$$

با توجه به توضیحاتی که در صفحه قبل داده شد، هر کدام از اجزاء معادله $\textcircled{\star}$ را به صورت زیر می توان نوشت:

$$\textcircled{1} \frac{D}{Dt} \int_V \rho_i \left(e_i + \frac{v_i \cdot v_i}{\rho} \right) =$$

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho \left(\sum \omega_i e_i + \sum \omega_i \frac{v_i \cdot v_i}{\rho} \right) dV$$

اگر قضیه انتقال رینولدز را داخل کنیم، داریم:

$$\int_V \rho \frac{De}{Dt} + \int_V \rho \frac{D}{Dt} \left[\sum \frac{\omega_i}{\rho} (v_i \cdot v_i) \right] dV$$

در معادله بالا اگر مولفه های جدول (Table 17.8.1) را وارد کنیم، داریم:

$$v_i \cdot v_i = v \cdot v + \frac{2}{\rho_i} v \cdot j_i + \frac{(j_i \cdot j_i)}{\rho_i^2}$$

اگر این رابطه را در ω_i ضرب کنیم و بعد ساده کنیم، داریم:

$$\omega_i \cdot v_i \cdot v_i = \omega_i v \cdot v + \frac{2}{\rho} v \cdot j_i + \frac{j_i \cdot j_i}{\rho_i^2}$$

اگر حین جمع رابطه بالا را در نظر بگیریم داریم:

$$\sum \omega_i v_i \cdot v_i = v \cdot v \sum \omega_i + \frac{2}{\rho} v \sum j_i + \sum \frac{j_i \cdot j_i}{\rho_i^2}$$

در رابطه بالا $\epsilon \rightarrow j_i$ می رود بنابراین $\epsilon \rightarrow j_i^2$ می رود. (ϵ عدد بسیار کوچک است) از اینرو از جملاتی که j_i دارند می توان صرف نظر کرد. [در اینجا j_i شتاب است و اجزاء ماده]

وجه ω

بدین ترتیب جمله $\textcircled{1}$ معادله $\textcircled{\star}$ به صورت زیر در می آید:

$$\textcircled{1} \frac{D}{Dt} \int_V \rho \left(e + \frac{1}{\rho} v \cdot v \right) dV$$

با توجه به معادله (\star) قسمت ۴ این معادله عبارتست از: (قسمت‌های ۲ و ۳)

$$\int_{AS} \sum z_i (h_i + \frac{v_i \cdot v_i}{\rho}) = \underbrace{\int_V \sum z_i h_i dV}_{(4-1)} + \underbrace{\int_V \sum z_i (\frac{v_i \cdot v_i}{\rho}) dV}_{(4-2)}$$

اگر رابطه (4-2) را بازنویس کنیم، داریم:

$$\int_V \sum z_i (\frac{v_i \cdot v_i}{\rho}) dV =$$

$$\frac{1}{\rho} \sum z_i (\vec{v} \cdot \vec{v}) + \frac{2}{\rho} \sum z_i (v \cdot z_i) + \frac{1}{\rho} \sum z_i (\frac{z_i \cdot z_i}{\rho})$$

انرژی جنبشی نداریم
بسیار کوچک است و تقریباً صفر در نظر می‌گیریم

$$v_i = v + \frac{z_i}{\rho}$$

در واقع به جای v با توجه به رابطه‌ای که از قبل داشتیم مقدار z هم کوچک است چون داریم:

$$z_i = \text{گرادیان} \times \text{ضریب نفوذ}$$

هر دو عبارت ضریب نفوذ و گرادیان بسیار کوچک است بنابراین z_i کوچک می‌شود. در نتیجه جمله (4-2) قابل حذف کردن است. چنانچه آن را جایگزین کنیم برای تغییرات انرژی درونی در معادله (\star) خواهیم داشت:

$$\rho \frac{De}{Dt} + \frac{\rho}{\rho} \frac{D}{Dt} (v \cdot v) = -v \cdot q - \sum z_i h_i + \sum z_i G_i + v \cdot \sum p_i G_i + v \cdot G_i \cdot v$$

اگر از معادله فوق‌مستقیم هم استفاده کنیم. این رابطه به صورت زیر درمی‌آید:

$$\rho \frac{De}{Dt} = -v \cdot q - \sum z_i h_i + \sum z_i G_i + G_i \cdot v$$

این رابطه، معادله انرژی همراه با نفوذ است. در این رابطه داریم:

$$\rho \frac{De}{Dt} \text{ درونی} \quad ; \quad \text{تغییرات انرژی} \quad ; \quad h \quad ; \quad \text{شار نفوذ} \quad ; \quad z_i$$

این معادله در واقع بیانگر سهم نفوذ در انتقال حرارت است. شمار انتقال حرارت سیستم اجزاء در حین جرمی به صورت زیر است:

شمار انرژی
سیستم جرمی

$$(-\nabla \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot \sum h_i \mathbf{j}_i)$$

در کتاب Bird از این بخش صرف نظر شده است، این در حالی است که باید در شرایط خاص حذف گردد. مطابق جدول زیر:

Table 19.2-4 The Equations of Energy for Multicomponent Systems, with Gravity as the Only External Force^{a,b}

$$\begin{aligned} \rho \frac{D}{Dt} (\hat{U} + \hat{\Phi} + \frac{1}{2}v^2) &= -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\nabla \cdot [\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}]) & (A)^c \\ \rho \frac{D}{Dt} (\hat{U} + \frac{1}{2}v^2) &= -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\nabla \cdot [\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}]) + (\mathbf{v} \cdot \rho \mathbf{g}) & (B) \\ \rho \frac{D}{Dt} (\frac{1}{2}v^2) &= -(\mathbf{v} \cdot [\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}]) + (\mathbf{v} \cdot \rho \mathbf{g}) & (C) \\ \rho \frac{D\hat{U}}{Dt} &= -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\boldsymbol{\pi} : \nabla \mathbf{v}) & (D) \\ \rho \frac{D\hat{H}}{Dt} &= -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + \frac{Dp}{Dt} & (E) \\ \rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} &= -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + \left(\frac{\partial \ln \hat{V}}{\partial \ln T} \right)_{p, x_i} \frac{Dp}{Dt} + \sum_{\alpha=1}^N \bar{H}_\alpha [(\nabla \cdot \mathbf{J}_\alpha) - R_\alpha] & (F)^d \\ \rho \hat{C}_v \frac{DT}{Dt} &= -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\boldsymbol{\pi} : \nabla \mathbf{v}) + \left(1 - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_{p, x_i} \right) p (\nabla \cdot \mathbf{v}) \\ &+ \sum_{\alpha=1}^N \left(\bar{U}_\alpha + \left(1 - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_{p, x_i} \right) p \bar{V}_\alpha \right) [(\nabla \cdot \mathbf{J}_\alpha) - R_\alpha] & (G) \\ \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha \bar{H}_\alpha + \left(\nabla \cdot \sum_{\alpha=1}^N N_\alpha \bar{H}_\alpha \right) &= (\nabla \cdot k \nabla T) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + \frac{Dp}{Dt} & (H)^e \end{aligned}$$

^a For multicomponent mixtures $\mathbf{q} = -k \nabla T + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{H}_\alpha}{M_\alpha} \mathbf{j}_\alpha + \mathbf{q}^{(t)}$, where $\mathbf{q}^{(t)}$ is a usually negligible term associated with the diffusion-thermo effect (see Eq. 24.2-6).

^b The equations in this table are valid only if the same external force is acting on all species. If this is not the case, then $\sum_\alpha (\mathbf{j}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha)$ must be added to Eq. (A) and Eqs. (D-H), the last term in Eq. (B) has to be replaced by $\sum_\alpha (\mathbf{n}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha)$, and the last term in Eq. (C) has to be replaced by $\sum_\alpha (\mathbf{v} \cdot \rho_\alpha \mathbf{g}_\alpha)$.

^c Exact only if $\partial \hat{\Phi} / \partial t = 0$.

^d L. B. Rothfeld, PhD thesis, University of Wisconsin (1961); see also Problem 19D.1.

^e The contribution of $\mathbf{q}^{(t)}$ to the heat flux vector has been omitted in this equation.

همانطوری که دریاورقی جدول بالا بیان شده است:

$$\mathbf{q} = -k \nabla T + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{H}_\alpha}{M_\alpha} \mathbf{j}_\alpha + \mathbf{q}_{hc} \quad \alpha \text{ تعداد اجزاء}$$

این رابطه برای سیستمی است که اثبات آن بیان شده است و برای این است که در معادله انتقال حرارت با نفوذ، \mathbf{q}_{hc} مشکل ایجاد می کند. قانون Fick هم در شرایط خاص بیان می شود.

و در هوار دکلی به کار نمی رود. بنابراین فرض می کنیم که اصلاً این عبارت را نداریم. در نتیجه آن رابطه را به صورت زیر هم می توان نوشت:

$$\rho \frac{De}{Dt} = -\nabla \cdot q - \nabla \cdot \sum_j j_i h_i - \rho \nabla \cdot v + \tau : \nabla v + \sum_j j_i \cdot G_j$$

اگر به جای e بگذاریم:

$$e = h - \frac{p}{\rho}$$

بنابراین معادله انرژی بر اثر انتقالی بدست می آید:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot q - \nabla \cdot \sum_j j_i h_i + \frac{Dp}{Dt} + \tau : \nabla v + \sum_j j_i \cdot G_j$$

بنابراین dh را به صورت زیر هم می توان نوشت:

$$dh = C_p dT + \frac{1}{\rho} \left[1 + \frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p, \omega_i} \right] dp + \sum_j h_i d\omega_j \quad \star \star$$

در این رابطه ω_j کسر جرمی جزء j است.

ما هم چنین ضریب انبساط را به صورت زیر تعریف می کنیم:

ضریب انبساط حجمی: $\beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p, \omega_i}$

بنابراین رابطه $\star \star$ به صورت زیر در می آید:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \rho C_p \frac{DT}{Dt} + [1 - T\beta] \frac{Dp}{Dt} + \rho \sum_j h_i \frac{D\omega_j}{Dt}$$

در اینجا واکنش به صورت زیر در می آید:

$$\sum_j h_i \rho \frac{D\omega_j}{Dt} = \sum_j h_i \left(\underbrace{h_i}_{\text{جزء واکنش}} - \underbrace{\nabla \cdot j_i}_{\text{جزء نفوذ}} \right)$$

اگر نهایی را پس از عملیات ریاضی و ساده سازی بیان کنیم، داریم:

$$C_p \rho \frac{DT}{Dt} = \underbrace{\nabla \cdot q}_{\text{جابجایی}} - \underbrace{\sum_j j_i \Delta h_i}_{\text{گرمای اختلاط}} - \underbrace{\sum_j h_i r_i'''}_{\text{واکنش}} + \underbrace{\sum_j j_i \cdot G_j}_{\text{نیروی بدنی}} +$$

$$\underbrace{T\beta \frac{Dp}{Dt}}_{\text{انبساط و انقباض}} + \underbrace{\tau : \nabla v}_{\text{نیروی سطحی}}$$

در رابطه انتقایی صفت قبلی الکتروالای متغیر نشان‌های (I) یا (II) یا (III) بگذاریم، به این معنی است:

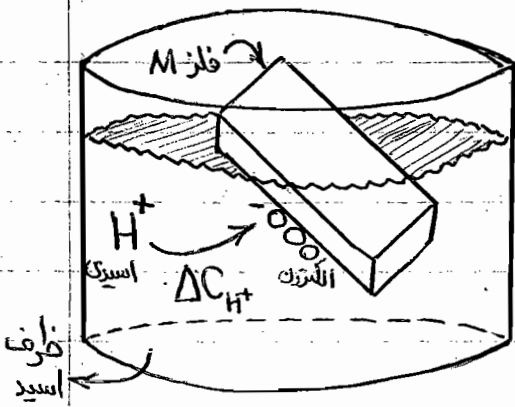
مثال:
شدت واکنش: n_i^{III}
حجمی

(I) ← طول

(II) ← واحد سطح

(III) ← واحد حجم

در رابطه بدست آمده در انتقایی صفت قبل، برای جمله گرمای اختلاط و در ارتباط با جهت اختلاط ما توضیحات زیر را در نظر می‌گیریم:

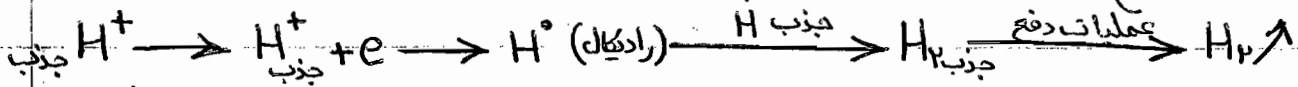


عافون می‌گیریم که یک فلز مانند M داریم. این فلز مطابق شکل رو برو وارد اسیدی می‌گردد:
در این طرف واکنش شیمیایی زیر اتفاق می‌افتد:



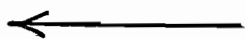
در این واکنش الکترون آزاد می‌شود و اکسایش ایجاد می‌شود. هیدروژن اسیدی می‌آید و الکترون آزاد

فلز M را دریافت می‌کند. برای این عمل هیدروژن باید به سطح فلز بیاید تا الکترون مستقر بر روی سطح فلز را جذب کند. مکانیزم این واکنش به صورت زیر است:



عاملی که باعث انتقال یون H^+ می‌شود، اختلاف غلظت است. این اختلاف غلظت ایجاد گرادیان می‌کند. به این پدیده قطبش (پلاریزه) می‌گویند. در دوره کارشناسی آن را با اختلاف غلظت بیان می‌کردند. اگر عملیات اختلاط را انجام بدهیم این قطبش کم و به صفر می‌رسد. قطبش الکترونی بستگی به سطح تماس دارد.

خلی از پدیده‌های اختلاط گرمازا و گرماگیر است و دارای حالتی متغی هستند. در این رابطه مشکلی داریم و آن زله است. برای آن باید توضیحی بر اساس زله داده شود، بنابراین ما نیاز به قانون بنیادی داریم. از این رو در اینجا معادلات اساسی را برای شمار انتقال جرم تعریف می‌کنیم:



*** معادله اساسی برای J_i :**

در این معادله متغیرهایی تعریف می کنیم که برای J_i بیان کننده باشند. به طور کلی داریم :

$$J_i = f(\omega_i, P_i, T, P, G_i) \rightarrow \text{متغیرهای میدانی}$$

یا توجه به تعریف بالا برای هر کدام از اجزاء داریم :

- * G_i : این جزء گرانش است. معمولاً در سائترفورها که تولید نیروی گرانش زیاد می کند این عبارت تعریف می گردد. همچنین در میدان مغناطیسی هم ϕ (سائرمغناطیسی) بیان می شود. مقایسه G_i برای گرانش و ϕ برای میدان مغناطیسی، ایما د J_i می نماید.
- * P : در بریده اسفزی با فشار بیان می شود که باعث ایجاد J_i می کند.
- * T : اعمال دما نیز باعث ایجاد J_i می شود. به عنوان مثال اثر Dufour که باعث تولید ΔC به خاطر ΔT می شود.

توجه

بیراهون اثر Dufour به طور کامل در کتاب Bird توضیح داده شده است
این مطلب در فصل ۲۴ بیان شده که ترجمه آن ضمیمه این جزوه شده است.

اگر بخواهیم قانون Fick را در نظر بگیریم، رابطه آن بسیار بزرگتر از روابطی می شود که در گذشته بیان شده است. طبق تئوری Onsager در بررسی روابط، فرض می کنیم :

فرض اول ← در مسائل راکتور و ترمودینامیک و اکسش که به ما داده می شود دارای تغییرات نسبت به زمان است. وقتی این تغییرات در بنیهایت به صفر نمی رسند نمی گفتم که واکنش تعادلی است. این بنیهایت یک بنیهایت فیزیکی است. در این فرض هم بریده هارا در فاصله ای از تعادل بیان شده که آن را تعادلی در نظر می گیریم. با این کار از تئوری ترمودینامیک برگشت پذیر استفاده می کنیم. بنابراین در اولین فرض تمام بریده های برگشت ناپذیر را تعادل برگشت پذیر در نظر می گیریم.

فرض دوم ← اگر سیستم خیلی از حال تعادل دور نباشد، داریم :

$$J_i = \sum_{k=1}^n \underbrace{L_{ik}}_{\text{ضریب}} \underbrace{X_k}_{\text{گرادینان}}$$

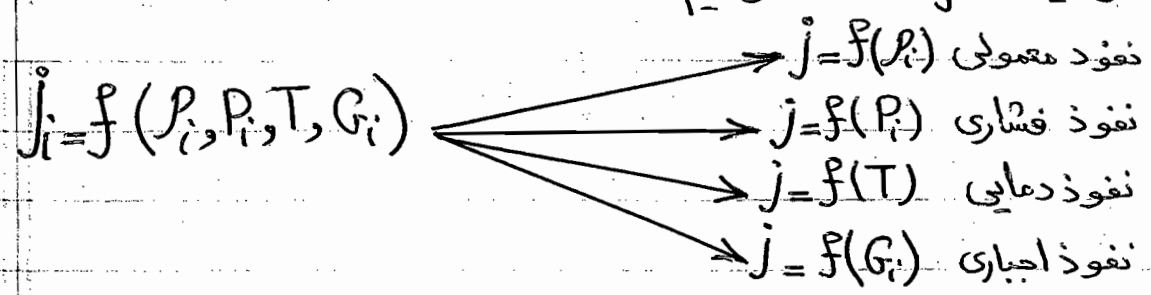
- * L_{ik} ← ضریب بریده ای
- * X_k ← نیروی محرکه

فرض سوم

ماضرایب خود را متقارن در نظر می گیریم:

$$l_{ik} = l_{ki}$$

بر اساس فرضیات Onsager خواهیم داشت:



از این روابط به نمود جرمی ما به صورت زیر خواهد شد:

$$J_i = -D_i^T \frac{\nabla T}{T} + \frac{C}{RT} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} d_j$$

غلظت
جرم مولی j
جرم مولی i
driving نیروی انتقال

اجزای
نسبت نمود

نمود دمایی معادل $\frac{p}{CpK}$

تعداد اجزاء n	ضرایب نمود D
✓	✓
✓	✓
✓	✓
✓	✓

- اگر n و تعداد اجزاء در جدولی مثل روبرو به ما داده شود:
- ضریب نمود و یا انتقال جرم به صورت های زیر خواهد بود:
 - * $D_{ii} = 0$: ضریب خود نمودی هر جزء صفر است.
 - * $D_{ij} = D_{ji}$: نمود متقارن داریم.
 - * تعداد ضرایب انتقال جرم $\frac{n(n-1)}{2}$ است.

در اینجا اگر بخواهیم نسبت جرمی را بنویسیم خواهیم داشت:

$$d_j = \omega_i \left\{ \underbrace{\left[\frac{\bar{V}_j}{M_j} - \frac{1}{p} \right]}_{\text{نمود فشاری}} \nabla p - \underbrace{\left(G_i - \sum_{k=1}^n \omega_k G_k \right)}_{\text{نمود اجباری}} + \underbrace{\sum_{\substack{l=1 \\ l \neq j}}^n \frac{1}{\mu_j} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \omega_l} \right)}_{\text{نمود معمولی}} \nabla \omega_l \right\}_{T, P, \omega_k}$$

در این رابطه ما داریم:

- * \bar{V}_j → جزء مولی حجمی برای جزء j
- * M_j → جزء مولی برای جزء j
- * μ_j → پتانسیل شیمیایی جزء j

در صفات آینده نمود جرمی چندین مثال بیان شده است.

مثال یک

نفوذ دمايي و ستون Clusius - Dickel

در اين مثال نفوذ موثر يك جزء براي گراديان دما توصيف داده مي شود. براي بيان اين پديده ما سيستم نشان داده شده در شکل زير را در نظر مي گيريم:

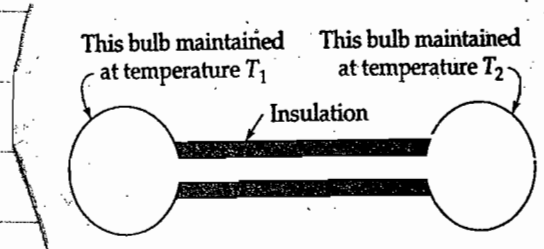


Fig. 24.2-1. Steady-state binary thermal diffusion in a two-bulb apparatus. The mixture of gases A and B tends to separate under the influence of the thermal gradient.

۲. حساب که به همدگر به وسيله يك لوله عايق با قطر کم متصل هستند با مخلوطي از گاز ايده آل که داراي ترکيبات A و B مي باشند. حساب داراي دماي T_1 و T_2 هستند و قطر لوله عايق رابط آن قدر است که گرما از آن خارج نگردد. سيستم مورد بررسي در حالت Steady State است. با گاز A که در يكسوي لوله غني شده و در سوي ديگر گاز A موجود نيست. توزيع $x_{A_2} - x_{A_1}$ براي اختلاف بين تبديل در صد مولي در دو انتهاي لوله را ن کنيذ.

حل

بعد از رسيدن به حالت Steady State هيچ جابجايي A و B نداريم و $J_A^* = 0$ مي شود. اگر محور لوله را در جهت Z در نظر بگيريم با توجه به معادله اي که در فصل ۲۴ کتاب Bird (24.2.10) بيان شده است:

$$J_A^* = -CD_{AB} \left[x_A \nabla \ln a_A + \frac{1}{CRT} [(\phi - \omega_A) \nabla p - p \omega_A \omega_B (g_A - g_B)] + K \nabla \ln T \right]$$

رابطه ما به صورت زير درمي آيد:

$$\frac{dx_A}{dz} + \frac{KT}{T} \frac{dT}{dz} = 0$$

در ابتدا اکتويته a_A را با در صد تبديل مولي x_A جابگيريم مي کنيم که براي مخلوط ايده آل ظاهري مي گردد. معمولاً جواسازي را با دستگاه نوع کوچک در نظر مي گيرند. ما مي توانيم اثر ترکيبات K_T را ناديدده بگيريم و با انگزال گيري داريم:

$$x_{A_2} - x_{A_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{KT}{T} dT *$$

بنا برین وابستگی K_T به T به صورت کامل است. معمولاً موسوم است که K_T را برای بعضی از دماهای میانگین T_m ثابت را در نظر می‌گیریم. معادله انتقالی صغیر قبل را به صورت زیر به طور تفصیلی بیان می‌کنند:

$$\chi_{A_2} - \chi_{A_1} = -K_T (T_m) \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad **$$

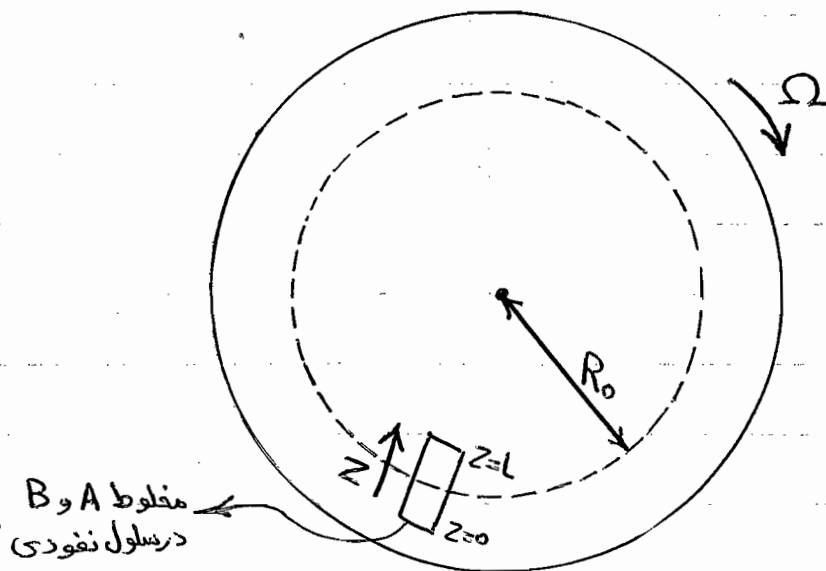
دماهای میانگین هم به صورت زیر بدست می‌آید:

$$T_m = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

معادله‌های * و ** برای تفصیل مرتبه نفوذ بسیار صغیر است.

مثال دو نفوذ فشاری ultra Centrifuge

اگر سانتریفوژی با گرادیان بزرگ فشار داشته باشیم، سپس می‌توان اثرات جداسازی آن را اندازه‌گیری کرد. یک مثال ultra Centrifuge است، که برای جداسازی آنزیم و پروتئین به کار می‌رود. در شکل زیر یک سلول استوانه‌ای با سانتریفور سرعت بالا نشان داده شده است:



طول این سلول L است. با شعاع چرخشی کوچکتر R_0 و دانسیته حلالیتی که تنگامی توان آن را تابعی از اجزاء در نظر گرفت. توزیع اجزای در حالت *Steady State* را برای جملات جزء حجم مولی و گرادیان فشار را تعیین کنید. بعد از آن ثابت کنید که معادله جابجایی آن به صورت زیر است:

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \Omega \approx -\rho \Omega R_0$$

حل

برای ساده سازی، ما فرض می‌گیریم که حجم جزئی مولی و ثابت الکترونه بر روی کل معدوده شرایط خروجی از سلول ثابت است.
در حالت Steady state $J_A = 0$ ، و جملات وابسته در رابطه زیر:

$$J_A^* = -CD_{AB} \left[x_A \nabla \ln a_A + \frac{1}{RT} \left[(\phi_A - \omega_A) \nabla P - \rho \omega_A \omega_B (g_A - g_B) \right] + k_T \nabla \ln T \right]$$

رابطه ای که در بالا مشاهده می‌کنید بسیار مهم است و مربوط به بخش دوم از فصل ۲۴ کتاب Bird است. به همین دلیل قسمت 24.2 این کتاب با عنوان «توزیع فشار برای گرما و حرارت» ترجمه و ضمیمه جزوه گردیده است.

تذکره بسیار مهم

از اینرو برای جزء A رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\frac{dx_A}{dz} + \frac{M_A x_A}{RT} \left(\frac{\bar{V}_A}{M_A} - \frac{1}{\rho} \right) \frac{dP}{dz} = 0$$

اگر توزیع اختصافی را برای گرادیان فشار قرار بدیم و سپس در عبارت $\left(\frac{\bar{V}_B}{x_A}\right) dz$ ضرب کنیم، ما برای جزء A خواهیم داشت:

$$\bar{V}_B \frac{dx_A}{x_A} = -\bar{V}_B \frac{g \Omega}{RT} (\rho \bar{V}_A - M_A) dz \quad *$$

سپس ما برای جزء B معادلات مشابه را می‌نویسیم که داریم:

$$\bar{V}_A \frac{dx_B}{x_B} = -\bar{V}_A \frac{g \Omega}{RT} (\rho \bar{V}_B - M_B) dz \quad **$$

اگر معادله * را از معادله ** کم کنیم بدست می‌آوریم:

$$\bar{V}_B \frac{dx_A}{x_A} - \bar{V}_A \frac{dx_B}{x_B} = \frac{g \Omega}{RT} (M_B \bar{V}_A - M_A \bar{V}_B) dz$$

ما حالا از این معادله از $Z=0$ تا بعضی از مقادیر اختیاری Z انترگرال گیری می‌کنیم، مقادیر بدست آمده در واقع برای جزء مولی A و B در $Z=0$

χ_{A_0} و χ_{B_0} است این یافته ها عبارتست از:

$$\bar{V}_B \int_{\chi_{A_0}}^{\chi_A} \frac{d\chi_A}{\chi_A} - \bar{V}_A \int_{\chi_{B_0}}^{\chi_B} \frac{d\chi_B}{\chi_B} = \frac{M_B \bar{V}_A - M_A \bar{V}_B}{RT} \int_0^z g_{\Omega} dz$$

اگر g_{Ω} را برای مقادیر ثابت در یک محدوده اندکال گیری حساب کنیم، سپس خواهیم داشت:

$$\bar{V}_B \ln \frac{\chi_A}{\chi_{A_0}} - \bar{V}_A \ln \frac{\chi_B}{\chi_{B_0}} = \frac{M_B \bar{V}_A - M_A \bar{V}_B}{RT} g_{\Omega} z$$

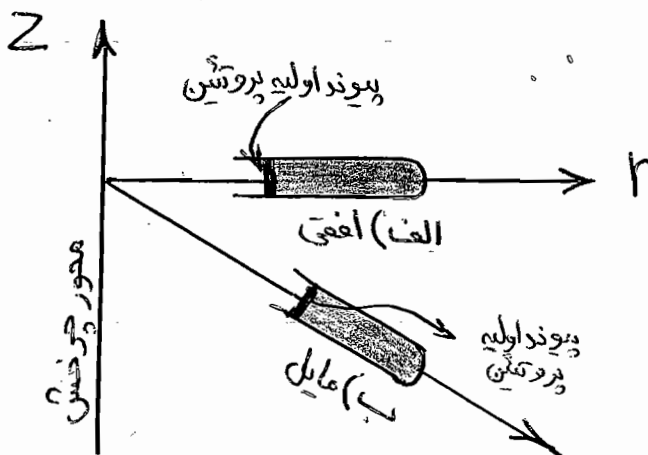
سپس اگر از هر دو طرف رابطه بالا اکسپوننسیال بگیریم، داریم:

$$\left(\frac{\chi_A}{\chi_{A_0}} \right)^{\bar{V}_B} \left(\frac{\chi_B}{\chi_{B_0}} \right)^{\bar{V}_A} = \exp \left[(M_B \bar{V}_A - M_A \bar{V}_B) \left(\frac{g_{\Omega} z}{RT} \right) \right]$$

این توضیحات بیانگر توزیع غلظت Steady State برای سیستم دوگانه در میدان نیروی سانتریفوژی ثابت است.

مثال سه سانتریفوژی پروتئین

مکولهای پروتئین آنقدر بزرگ هستند که می توان به وسیله سانتریفوژی ذرات معلق با حرکت براون جمع آوری کرد، و این فرایند بدست آمده برای جداسازی در مقیاس کوچک بسیار مناسب است. نشان دهید چگونه می توان رفتار مکولهای پروتئین را در میدان سانتریفوژی تعیین کرد و نوع اطلاعاتی را که برای رفتار لوله سانتریفوژی مطابق شکل زیر تعیین کنید.



برای همین می توان مثال بعد (مثال چهار) را هم نگاه کرد. ما می توانیم پروتئین و جریان یون وابسته را برای محلول با بار الکتریکی بزرگ همانند مثال چهار بدست بیاوریم. پروتئین را جزء لا و در ابتدا معادله شار جرمی اولیه را در نظر می گیریم. جزء یونی کوچک مورد نیاز مستقر بر روی پروتئین نقش تعین کننده ای ندارد و می توان از آن صرف نظر کرد.

(حل)

ما این سیستم را شبه دوگانه برای ذرات گلوله وار پروتئین P در حلال W در نظر می گیریم، مقدار آب اولیه و ابتدایی که در ابتدای بحث برای محلول رقیق گردان که مطابق شکل صورت مساله به صورت معوری با سرعت ثابت زاویه ای Ω می چرخد. برای مثال سیستمی که $x_w \approx 1$ باشد و جریان حلال و با توجه به استحکام معوری که در هنگام چرخش دیواره صلب به صورت زیر تعریف می گردد:

$$v_w = \delta \theta \Omega r$$

سیس نفوذ شعاعی برای پروتئین در جهت r برای معادلات استقام - ماکسول به صورت زیر بیان می گردد:

$$\frac{x_p}{D_{pw}} v_{pr} = - \left(1 + \frac{\partial \ln \lambda_p}{\partial \ln x_p} \right) \frac{\partial x_p}{\partial r} - \frac{1}{CRT} (\phi_p - \omega_p) \frac{\partial P}{\partial r}$$

ما مشاهده می کنیم که پروتئین با سرعت در جهت مثبت شعاعی حرکت می کند اگر جزء جرمی بزرگتر از جزء حجمی باشد در صورتی که حلال چگال تر باشد. اگر معادله بالا را در D_{pw} ضرب کنیم بدست می آوریم:

$$N_p = - D_{pw} \left[\left(1 + \frac{\partial \ln \lambda_p}{\partial \ln x_p} \right) \frac{\partial x_p}{\partial r} + \frac{1}{CRT} (\phi_p - \omega_p) \frac{\partial P}{\partial r} \right]$$

$$= D_{pw} \frac{\partial x_p}{\partial r} - \frac{D_{pw}}{RT} (\phi_p - \omega_p) \frac{\partial P}{\partial r} \quad *$$

که به طور معمول در شرایط شبه دوگانه نفوذ پذیری طبق قانون Fick، D_{pw} برای آن در نظر می گیریم. در نفوذ پذیری رابطه فوق با استفاده از معادله زیر:

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{KT} = \frac{1}{6 \pi \eta R_A}$$

می توان آن را به صورت زیر تعیین زد:

$$D_{PW} = \frac{KT}{6\pi\mu W R_p f_p} \quad **$$

که R_p شعاع کره ای است که حجمی از ملکولهای پروتئین را دارد، μ_w ویسکوزیته حلال (آب) است، f_p فاکتور شکل هیدرودینامیکی است (آن فاکتور تصمیم جریان برای ملکولهای پروتئین غیر کروی است).

برای معادلات جابجایی در محلول، ما گرادینان فشار را در جملات سرعت زاویه ای در *ultracentrifuge* بدست می آید، بنابراین:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \rho \frac{v \theta^2}{r} = \rho \Omega^2 r \quad ***$$

جمله $\rho \Omega^2 r$ برای مقادیر مختلف تعیین شده بر روی طول لوله سا نتریفور که از لایه کوچکی قابل مقایسه با چرخنده (rotor) دستگاه *ultracentrifuge* است. حالاً ما می خواهیم مقدار وزن ملکولی و نسبت به گرادینان فشار را در رابطه N_p در صفحه قبل را بدست آوریم. ما باید توضیحاتی که به دنبال آن بیان می شود را در نظر بگیریم. در مقادیر مختلف برای محلولهای بسیار رقیق، در عملیات عمومی برای پروتئین داریم:

$$\phi_p = C_p \bar{V}_p = \chi_p C \bar{V}_p \approx \chi_p \frac{\bar{V}_p}{\bar{V}_w} = \chi_p \frac{M_p}{M_w} \frac{\hat{V}_p}{\hat{V}_w}$$

$$\omega_p = \frac{\rho_p}{\rho} = \frac{C_p M_p}{C M} = \chi_p \frac{M_p}{(\chi_p M_p + \chi_w M_w)} \approx \chi_p \frac{M_p}{M_w}$$

در اینجا مقدار \hat{V}_p عبارتست از:

$$\hat{V}_p = \frac{\bar{V}_p}{M_p}$$

این عبارت برای جزء حجمی ویژه پروتئین بیان می شود. حجم ویژه جزئی برای حلال را می توان 1 ml/gr بدون در نظر گرفتن خطا فرض کرد برای پروتئین های گلبول وار معمولاً نزدیک به 0.75 ml/g در نظر می گیریم. ما می بینیم که ضریب قطعی برای در نظر گرفتن اثر سا نتریفور با نسبت وزن ملکولی و علاوه بر حجم ویژه است، و بعد از آن تفاوت عمده ای برای دو جزء در نظر گرفته نمی شود.

با ترکیب معادلات $*$ ، $**$ و $***$ با هم دیگر، قانون اول Fick برای پروتئین به صورت زیر بدست می آید:

$$N_p = -C D_{PW} \frac{\partial \chi_p}{\partial r} + \chi_p (N_p + N_w)$$

$$= -C D_{PW} \frac{\partial \chi_p}{\partial r} + C_p v_{migr}$$

زمانی که شمار مولی آب را منفروض می‌کنیم. در اینجا (سرعت جابجایی) در پروتستین عبارتست از:

$$V_{mig r} = -\frac{D_{pw}}{cRT} \left[\frac{M_p}{M_w} \left(\frac{\hat{V}_p}{\hat{V}_m} - 1 \right) \right] \rho \Omega^2 r$$

در واقع $V_{mig r}$ برای محلول رقیق را در نظر می‌گیریم، که معمولاً برابر با میانگین سرعت مولی در محلول است.

سپس اگر شمار مولی را در معادله انتقالی صفاً قبل بگذاریم، معادله جزء پیوستگی درین ترتیب بدست می‌آید:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = -\frac{\partial N_p}{\partial r}$$

و برای D_{pw} ثابت داریم:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{pw} \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} - C_p V_{mig r}$$

مثال
چهار

نفوذ برای نمک در محلول آبی

نمک الکترولیت ساده یک به یک M^+X^- را در نظر بگیرید، به عنوان مثال کلرید سدیم، نفوذ در این سیستم در شکل زیر نشان داده شده است:

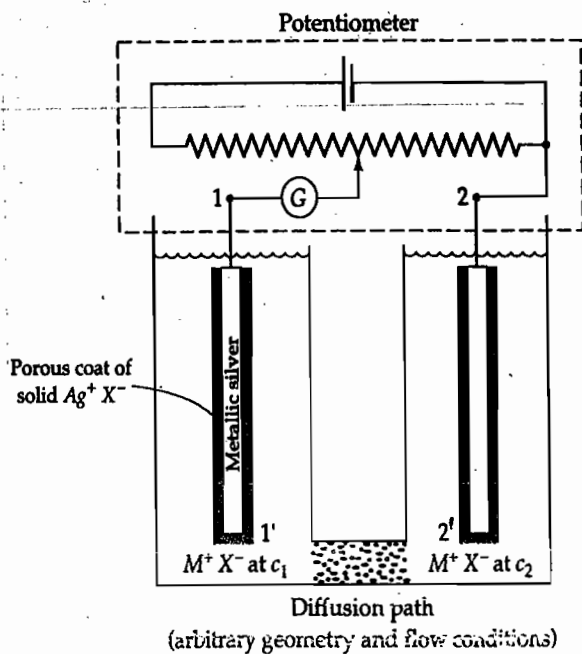


Fig. 24.4-2. Salt diffusion and diffusion potentials. The symbol G denotes a galvanometer.

در اینجا اختلاط کامل ۲ منبع آب در ۲ غلظت متفاوت نمک در تماس با هم به وسیله انقباض که باعث انتقال نفوذی بین دو طرف اتفاق می افتد. ولت سنجی که در شکل نشان داده شده است اختلاف پتانسیل $\Delta\phi$ را بین الکترودها بدون در نظر گرفتن هر جریان در سیستم بیان می شود. نشان دهید چگونه با معادلات کلی استقامت - ماکسول می توان رفتارهای نفوذی را توضیح داد.

(حل)

ما فرض می گیریم که نمک (S) به طور کامل تفکیک پذیر است، همچنین این سیستم در ابتدا بر ۳ اساس در نظر گرفته می شود، با M^+ و X^- و آب سه بخش این سیستم هستند. ما از عبارات نفوذ فشار صرف نظر می کنیم. فشار اصلی CRT مطابق رابطه زیر:

$$\textcircled{\star} \quad -d\alpha = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{\chi_{\alpha} \chi_{\beta}}{D_{\alpha\beta}} (V_{\beta} - V_{\alpha}) + \text{جملات نفوذ دمايي}$$

$$= -\chi_{\alpha} \nabla \ln \alpha - \frac{1}{CRT} \left[(\phi_{\alpha} - \omega_{\alpha}) \nabla p - \rho_{\alpha} g_{\alpha} + \omega_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta} g_{\beta} \right]$$

$$\alpha = 1, 2, \dots, N$$

حدود ۱۳۵۰ اتمسفر در شرایط نرمال محصور شده است و اختلاف فشار ایجاد شده در این سیستم را به عنوان مثال موارد معمم نادیده گرفته شده در شکل، اتفاق می افتد. این فرضیات برای بار الکتریکی خنثی و جریان جاری مطابق روابط زیر وارد می گردد:

$$\textcircled{\text{I}} \quad \chi_{M^+} = \chi_{X^-} = \chi_S = 1 - \chi_w$$

$$\textcircled{\text{II}} \quad N_{M^+} = N_{X^-} = N_S$$

در اینجا جزء مولی کاتیون مثبت M^+ و آنیون X^- برابر با مقدار نمک S است. ماسیس می توانیم جزء α را با توجه به معادله $\textcircled{\star}$ برای جزء α و برای تعیین کاتیون و آنیون به صورت زیر استفاده کنیم:

$$\frac{1}{CD_{Mw}} (\chi_w N_{M^+} - \chi_{M^+} N_w) = -\chi_{M^+} \nabla \ln a_{M^+} + \frac{1}{CRT} (\rho_{M^+} g_{M^+} (1 - \omega_{M^+}) - \omega_{M^+} \rho_w g_w)$$

$$\frac{1}{CD_{Xw}} (\chi_w N_{X^-} - \chi_{X^-} N_w) = -\chi_{X^-} \nabla \ln a_{X^-} + \frac{1}{CRT} (\rho_{X^-} g_{X^-} (1 - \omega_{X^-}) - \omega_{X^-} \rho_w g_w)$$

سپس ما از معادلات I و II برای توزیع نیروی الکتریکی استفاده می‌کنیم و داریم:

$$\frac{1}{cD_{M^+W}} (\chi_w N_s - \chi_s N_w) = - \left(\frac{\partial \ln a_{M^+}}{\partial \ln \chi_s} \right) \nabla \chi_s + \left(\frac{\chi_s}{RT} \right) F \nabla \phi$$

$$\frac{1}{cD_{X^-W}} (\chi_w N_s - \chi_s N_w) = - \left(\frac{\partial \ln a_{X^-}}{\partial \ln \chi_s} \right) \nabla \chi_s + \left(\frac{\chi_s}{RT} \right) F \nabla \phi$$

نکته‌ای که باید در اینجا در نظر گرفت این است که نفوذ یون به یون ظاهر نمی‌شود، بنابراین اختلاف سرعتی بین دو یون در زمانی که جریان نداشته باشیم به وجود نمی‌آید. بنابراین الکترود استاتیک ϕ می‌تواند از آن دو عبارت با جمع کردن روابطشان حذف گردد. نتایج حاصل از شمار توزیع عبارتست از:

$$N_s = - \left(\frac{1}{cD_{M^+W}} + \frac{1}{cD_{X^-W}} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \ln(a_{M^+} a_{X^-})}{\partial \ln \chi_s} \right) \nabla \chi_s + \chi_s (N_s + N_w)$$

اگر این رابطه را درون قانون Fick بگذاریم:

$$N_s = - cD_{sw} \nabla \chi_s + \chi_s (N_s + N_w)$$

با در نظر گرفتن تعریف غلظت بر اساس نفوذ داریم:

$$D_{sw} = \gamma \left(\frac{D_{M^+W} D_{X^-W}}{D_{M^+W} + D_{X^-W}} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln \chi_s}{\partial \ln \chi_s} \right)$$

و با توجه به اینکه:

$$a_s = a_{M^+} a_{X^-} = \chi_s^{\nu} \lambda_{\pm}^{\nu} \quad ; \quad \lambda_{\pm} = \sqrt{\lambda_{M^+} \lambda_{X^-}}$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$\lambda_s = \lambda_{M^+} \lambda_{X^-}$$

که متوسط ثابت فعالیت یونی است.

نفوذ پذیری یون در آب با تعیین هدایت معادله محدود به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\lambda_{\alpha \infty} = \lim \frac{Z_{\alpha} D_{\alpha w} F^{\nu}}{RT}$$

حرکت برای بار خنثی محلی در Electro-Osmosis

ما در اینجا قصد داریم پتانسیل نفوذ در انحراف محلی از حالت خنثی که به وسیله نفوذ از الکترولیت خارج می‌گردد را مورد بررسی قرار دهیم، معمولاً از این مورد صرف نظر می‌شود. در بررسی موقعیت‌ها، طول لوله که شامل بخش عبوری الکترولیت برای به حدقل رسانیدن در یک جزء که توسط دیواره جذب می‌گردد، در نظر گرفت. این نتایج جذب در بار سطحی سطح تماس و نواحی درگیر بار، لایه نفوذ دوگانه در محلول مجاور دیواره می‌گویند. این شارژ درگیر می‌تواند به وسیله میدان الکتریکی درون لوله در مقادیر مختلف شعاعی، امانه محوری به وجود آید. اگر اختلاف پتانسیل به کارفته در انتهای لوله را در نظر بگیریم، نتایج جریان سیل را Electro-Osmosis می‌نامیم. در حالت معکوس، اگر فشار هیدرو دینامیکی برای جریان تولیدی مورد استفاده قرار گیرد این نتایج برای اختلاف پتانسیل بدست می‌آید، پتانسیل جریان برای بسط جریان عبوری در انتهای لوله است. گسترش توزیع برای جریان Electro-Osmosis در غیاب گرادیان محوری بیان می‌گردد.

حل

در بسط توزیع برای پتانسیل الکتروستاتیک بیان شده بعد از آنکه محاسبات جریان الکتروستاتیکی را انجام می‌دهیم. در ابتدا از این نکته برای محاسبات پتانسیل الکتروستاتیک با استفاده از معادلات Poisson داریم:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_e}{\epsilon}$$

ρ_e دانسیته بار الکتریکی است:

$$\rho_e = F \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} C_{\alpha}$$

ϵ نفوذ پذیری دی الکتریک برای محلول است. برای مساله ای که در دست داریم، معادله $\nabla^2 \phi$ به صورت زیر خواهد گشت:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{\rho_e}{\epsilon}$$

ما فرض می‌کنیم که غلظت بار طبق تئوری بولتزمان صورت می‌گیرد:

$$\frac{C_{\alpha}}{C_{\alpha\infty}} = \exp \left(-\frac{Z_{\alpha} F \phi}{RT} \right) \approx 1 - \frac{Z_{\alpha} F \phi}{RT}$$

ما می توانیم از خمیدگی های دیواره صرف نظر کنیم و فرض کنیم بارهای خطوط مرکزی صاف هستند و بنابراین داریم:

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} = \frac{\phi}{\lambda^2} \quad ; \quad \lambda = \left(\frac{F^2}{\epsilon RT} \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha}^2 c_{\alpha} \right)^{-1/2}$$

در اینجا $y = R - r$ است که فاصله اندازه گیری شده سیال برای دیواره است، و λ طول Debye است که آن را بسیار کوچک در نظر می گیریم. بنابراین برای الکترولیت یک به یک داریم:

$$\lambda \approx \frac{3}{\sqrt{\epsilon_s}}$$

ما حالا به شرایط مرزی برای معادله زیر نیاز داریم:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\phi}{dr} \right) = - \frac{\rho_e}{\epsilon}$$

و در ابتدا باید فرض کنیم بار خنثی محلی فاصله زیادی تا دیواره دارد:

$$\frac{y}{\lambda} \rightarrow \infty \quad \phi \rightarrow 0$$

* شرط مرزی اول: سپس با در نظر گرفتن قانون گاوس فرض می گیریم که گرادیان پتانسیل با سطح تماس جاذب خود گس ارتباط ندارد.

$$y=0 \quad \frac{d\phi}{dy} = - \frac{\rho_e}{\epsilon}$$

* شرط مرزی دوم: که در این رابطه ρ_e بار سطح تماس به ازای واحد سطح است. با انگیزه گیری از رابطه

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} = \frac{\phi}{\lambda^2}$$

مقدار ϕ مابین صورت زیر بدست می آید:

$$\phi = - \frac{\rho_e}{\lambda} e^{-y/\lambda}$$

ما حالا این نتایج را در معادلات جابجایی قرار می دهیم، و می خواهیم با فرض جریان مکیواخت آرام آن را به صورت زیر بدست آوریم:

$$0 = \mu \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) - \frac{dP}{dz} + \rho_e E_z$$

که در این رابطه نیروی میدان الکتریکی به صورت زیر است:

$$E_z = - \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_e}{\epsilon}$$

اگر از گرادیان فشار صرف نظر کنیم و با استفاده از معادله ژروبرو و با حذف e مابست می آوریم:

$$0 = \mu \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) + \epsilon \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\phi}{dr} \right) E_z$$

حالا اگر انحناء را نادیده بگیریم، در این معادله با افتدال گیری خواهیم داشت:

$$v_z = \left(\frac{\lambda q_e}{\mu} \right) E_z (1 - e^{-y/\lambda})$$

* معادله اساسی برای J :

روابطی که در صفحات قبل بیان شده است بر اساس نسبت جرمی بیان شده بود. اگر بخواهیم نسبت مولی را برای آن بنویسیم، خواهیم داشت:

$$J_i = \frac{D_i^T}{M_i} \frac{\nabla T}{T} + \frac{C^y}{PRT} \sum_{j \neq i} M_j D_{ij}$$

نیروی محرکه نیز به صورت زیر خواهد شد:

$$dJ_i = \alpha_j \left\{ \left(\bar{v}_j + \frac{M_j}{P} \right) - M_j \left(G_j - \sum_{k=1}^n \alpha_k G_k \right) + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right) \nabla x_k \right\}$$

نسبت به z بردیده مورد نظر تک تک جملات این رابطه قابل محاسبه است. مثلاً برای نفوذ یونها که در جاهایی مثل آبخاری و دیلهای اکسایش استفاده می شود، برای محاسبه نیروی یون در نیروی وارد بر ذره باردار عبارتست از:

$$\left(\text{گرادیان پتانسیل الکتریکی} \right) \left(\text{بار ذره} \right) = \left(\text{نیروی وارد بر ذره باردار} \right)$$

$$= -Z_i e \nabla \phi \quad \boxed{e \leftarrow \text{بار بنیادی}}$$

اگر نیروی وارد بر یک مول بار را حساب کنیم:

$$\left(\text{نیروی وارد بر یک مول ذره باردار} \right) = -Z_i \cdot \underbrace{e \cdot A}_{\text{عدد فارادی}} \cdot \nabla \phi$$

$$= -Z_i \cdot F \cdot \nabla \phi$$

برای محاسبه G_i داریم:

$$G_i = \frac{\text{نیروی}}{\text{حجم}} = \frac{-Z_i F \nabla \phi}{M_i}$$

برای محاسبه جمله دوم داریم:

$$\sum_{k=1}^n \omega_k G_k = -F \nabla \phi \sum_{k=1}^n \omega_k Z_k *$$

در این رابطه طبق تعریف برای ω_k و M داریم:

$$\omega_k = \frac{\alpha_k M_k}{M} \quad ; \quad M = \sum_{k=1}^n \alpha_k M_k$$

بنابراین با جاگذاری در رابطه * خواهیم داشت:

$$\sum_{k=1}^n \omega_k Z_k = \frac{-F \nabla \phi}{M} \sum_{k=1}^n \alpha_k Z_k$$

مطلوبه خنثی
انتقال بار الکتریکی

بنابراین رابطه نفوذ اجباری به صورت زیر درمی آید:

$$G_i = \frac{\sum \omega_k}{G_k}$$

بنابراین G_i برابر خواهد گشت:

$$G_i = \frac{-Z_j}{M_j} F \nabla \phi$$

این رابطه نیروی بدنه وارد به سیستم است که اگر آن را در نیروی انتقال اجباری کنیم بدست می آید. این رابطه را بر اساس هر تغییرمی توان انجام داد. در عبارت نفوذ معمولی یکی از مشکلات ترسیم گرادیان پتانسیل است. از آن به وسیله قانون زنجیره ای استفاده می کنیم:

$$\nabla \mu_j = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial x_i} \right) \nabla x_i$$

وقتی معلوم دو جزئی ① و ② داشته باشیم:

$$\omega_1 + \omega_2 = 1 \Rightarrow \nabla \omega_1 = -\nabla \omega_2$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1 \Rightarrow \nabla \alpha_1 = -\nabla \alpha_2$$

بنابراین اگر برای Z بویسیم داریم:

$$j_i = D_i^T \frac{\nabla T}{T} - \frac{C \omega_1}{RT} M_1 \cdot M_2 \cdot D_{iP} \left[\left(\frac{\bar{V}_1}{M_1} - \frac{1}{\rho} \right) \nabla P - (G_i - G_p) \omega_p + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} \nabla \omega_1 \right]$$

اگر برای J_1 بویسیم، عبارات صفحه قبل را بر $M_1 M_2$ تقسیم کنیم:

$$J_1 = \frac{D_1^T}{M_1} \left(\frac{\nabla T}{T} \right) - \frac{C x_1}{PRT} M_2 D_{12} \left[\left(\bar{V}_1 - \frac{M_1}{\rho} \right) \nabla P - M_1 \omega_2 (G_1 - G_2) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} \nabla x_1 \right]$$

در سیستم اجزای برای بدست آوردن μ ها طبق قانون گیبس - دوهم داریم:

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

اگر D_1^T را تقسیم بر D_{12} کنیم، معادله آن سخت تر است، بنابراین یک نفوذ دهانی بیان می کنیم تا معادله ساده تر گردد:

$$K_T = \frac{\rho}{C^2 M_1 M_2} \left(\frac{D_1^T}{D_{12}} \right) \quad \left(\begin{array}{l} \text{ثابت نفوذ} \\ \text{دهانی} \end{array} \right)$$

معادله K_T بدست آمده را در رابطه J_1 جایگزین کنیم، به صورت زیر درمی آید:

$$J_1 = - \frac{C^2 M_2 D_{12}}{\rho} \left\{ \underbrace{K_T \left(\frac{\nabla T}{T} \right)}_{\text{گرادیان دما}} + \frac{x_1}{RT} \left[\underbrace{\left(\bar{V}_1 - \frac{M_1}{\rho} \right) \nabla P}_{\text{گرادیان فشار}} - \underbrace{M_1 \omega_2 (G_1 - G_2)}_{\text{گرادیان نیروی جاذبه}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} \nabla x_1}_{\text{گرادیان غلظت}} \right] \right\}$$

اگر جمله آخر در رابطه فوق را در نظر بگیریم (فقط گرادیان غلظت داشته باشیم) لازم است که ما مقادیر $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)$ را مشخص کنیم به عبارت دیگر رابطه μ با x را باید داشته باشیم و بعد با دیفرانسیل گیری $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ را بدست می آوریم. برای این کار از قانون Van Hoff به صورت زیر استفاده می کنیم:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 x_1$$

در این رابطه داریم:

$$\gamma = \gamma(T, P, x) \quad ; \quad \text{ضریب اکتیویته: } \gamma$$

بنابراین $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,P}$ به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \frac{RT}{x} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} \right]$$

پس در حالتی که فقط گرادیان غلظت باشد:

$$J_1 = \frac{-C^2 M_2 D_{12}}{\rho} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} \right] \nabla x_1$$

این رابطه مولی است.

اگر بخواهیم رابطه جرمی آن را بنویسیم خواهیم داشت :

$$j_i = - \frac{C^p M_i M_p D_{ip}}{\rho} \left[1 + \frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} \right] \nabla \omega_i$$

اگر ساده‌ترین شمار را بنویسیم باید حتماً از رابطه ای از لا استفاده کنیم. برای این کار باید از معادلات حالت استفاده کرد. معادلات حالت برای هر سیستم جوابگو نیست. اگر مناسب برای سیستم هم باشد می‌بایست جواب آن را حساب کرد. بنابراین قانون Fick در واقع ضریب نفوذ عملی را بیان می‌کند:

$$D_{ip} = D_{ip} \left[1 + \frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} \right]$$

با استفاده از ضرایب نفوذ عملی می‌توان نوشت :

رابطه مولی $J_i = - \frac{C_i^p}{\rho} M_p D \nabla x_i$

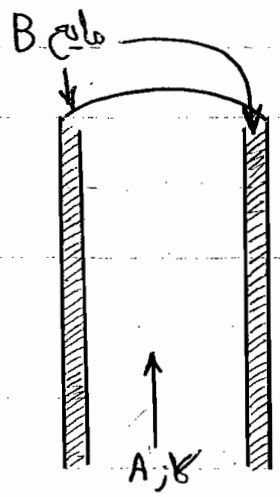
رابطه جرمی $j_i = - \rho D \nabla \omega_i$

معمولاً ضریب نفوذی که در دوره کارشناسی ارشد بیان می‌شود ضریب نفوذ عملی است.

لوجه $\omega \infty$

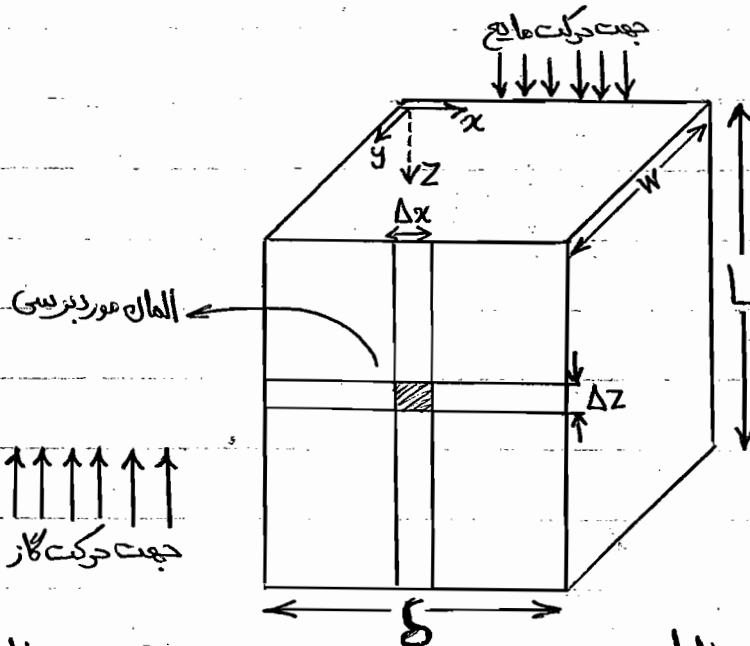
برای آشنایی با ضرایب نفوذ عملی می‌توانید به مساله‌های یک تا پنج از صفحه ۴۶ تا ۵۷ مراجعه کنید

مثال شش مثال نفوذ در جریان آرام (Laminar) در فیلم مایع ریزان



فیلم مایع ریزان معمولاً در برج دیواره مرطوب به کار می‌رود که برای عملیات جذب استفاده می‌شود. عام‌مطابق شکل روبرو یک مایع جاذب و جریان گاز داریم :
یکی از تبدلات جرمی گاز و مایع به کار می‌رود. به این فرایند انتقال هم گفته می‌شود که طی آن گاز جذب مایع می‌شود. پروفاصل غلظت و شمار انتقال جرم را بدست آورید.

اگر المانی از حرکت مایع درون برج دیواره مرطوب رسم کنیم داریم :



مایع که به طرف پایین حرکت می کند پروفایل سرعت به جریان گاز متقابل می شود. پروفایل غلظت عکس آن است که در شکل زیر نمایش داده شده است :

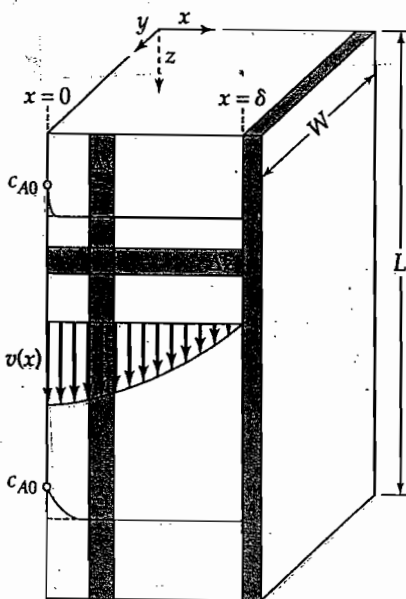


Fig. 18.5-1. Absorption of A into a falling film of liquid B.

برای حل این مساله فرضیات زیر را در نظر می گیریم :

فرض اول ← حالت A درون B بسیار محدود است. چون اگر A در B زیاد حل گردد

تمامی خواص ویسکوزیته، سرعت و غلظت تغییر می کند که باید آن را در نظر گرفت.

فرض دوم ← نفوذ گاز A به درون B کند است. چون پروفایل سرعت و جذب و نفوذ

گاز ثابت باقی می ماند.

فرض سوم ← ماسه سیستم را نادیده و در راستای x و y در نظر می گیریم.
در حال این مساله حجم کنترل عبارتست از:

$$\text{حجم کنترل} = \Delta z \times \Delta x \times W$$

رابطه سرعت در این حجم کنترل به صورت سهمی است و عبارتست از:

$$V = V_{\max} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right]$$

ما برای این سیستم موازنه جرم را می نویسیم: (توجه: از Appendix B هم می توانیم استفاده کنیم)
← موازنه برای جزء A (حجم کنترل $\Delta x \Delta z \cdot W$):

$$\text{جرم ورودی} = N_{Az} \Big|_z \cdot W \Delta x + N_{Ax} \Big|_x \cdot W \Delta z$$

$$\text{جرم خروجی} = N_{Az} \Big|_{z+\Delta z} \cdot W \Delta x + N_{Ax} \Big|_{x+\Delta x} \cdot W \Delta z$$

ما جرم تولیدی را هم نداریم. اگر حالت یکنواخت (Steady State) را در نظر بگیریم، داریم:

$$0 = \text{انتقال جرم خروجی} - \text{انتقال جرم ورودی}$$

بنابراین روابط جرم ورودی و خروجی را از هم دیگر کم می کنیم و داریم:

$$\left(N_{Az} \Big|_z \cdot W \Delta x - N_{Az} \Big|_{z+\Delta z} \cdot W \Delta x \right) + \left(N_{Ax} \Big|_x \cdot W \Delta z - N_{Ax} \Big|_{x+\Delta x} \cdot W \Delta z \right) = 0$$

در این رابطه طرفین را بر $W \Delta x \Delta z$ تقسیم می کنیم و $\Delta x \rightarrow 0$ ، $\Delta z \rightarrow 0$ و در نهایت رابطه بالا به صورت زیر در می آید:

$$\frac{d}{dz} (N_{Az}) + \frac{d}{dx} (N_{Ax}) = 0$$

در این سیستم ما داریم:

$$\text{I} \quad (\text{شار نفوذ}) + (\text{شار جابجایی}) = (\text{شار انتقال جرم})$$

رابطه ای که در بالا بیان شد را برای جبات x و z مجدداً می نویسیم:

← در جهت z :

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} + x_A (N_{Az} + N_{Bz})$$

$$N_{Az} \approx C_A V_z(x) \quad \textcircled{\text{II}}$$

درجهت Z فقط جابجایی داریم بنابراین :

← درجهت x :

$$N_{Ax} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + x_A (N_{Az} - N_{Bz})$$

$$N_{Ax} \approx -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \textcircled{\text{III}}$$

درجهت x فقط نفوذ داریم بنابراین :

اگر رابطه $\textcircled{\text{II}}$ و $\textcircled{\text{III}}$ را درون رابطه $\textcircled{\text{I}}$ قرار بدهیم ، خواهیم داشت :

$$V_z(x) \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \textcircled{\text{IV}}$$

عبارت پروفایل غلظت V_z به صورت زیر داریم :

$$V_z = V_{max} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \textcircled{\text{V}}$$

ما باید معادلات دیفرانسیل با ضرایب متغیر و جملات جابجایی را حل کنیم. برای حل باید شرایط مرزی را اعمال کنیم :

← شرط مرزی اول : $z=0 \rightarrow C_A = C_{A0}$ غلظت اولیه

← شرط مرزی دوم : $x=0 \rightarrow C_A = C_{Ai}$ غلظت تعادلی

← شرط مرزی سوم : $x=\delta \rightarrow \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$

برای حل این مساله ماده و حالت زیر را در نظر می گیریم :

الف) زمان تماس کوتاه باشد

ب) زمان تماس بلند باشد

الف) زمان تماس بلند :

در این حالت طالیات زیاد است. از لحاظ هیدرودینامیکی rate جریان کم می شود. به همین دلیل از عدد

ریولتز بی بعد (Re) به صورت زیر استفاده می کنیم :

$$Re = \frac{\rho \langle V_z \rangle_{\text{متوسط}} L}{\mu}$$

در رابطه Re، علت به وجود آمدن عدد L به خاطر متوسط گیری است. در این حالت اگر سرعت

متوسط را حساب کنیم ، داریم :

$$Re = \frac{\rho L}{\mu} < 100$$

در رابطه Re در انتهای صفحه قبل، مقدار Γ به صورت زیر درمی آید:

$$\Gamma = \rho \delta \langle v_z \rangle \quad ; \quad \langle v_z \rangle = \frac{\rho g \delta^2}{3\mu}$$

بنابراین غلظت بدون بعد عبارت خواهد شد از:

$$E = \frac{C_{Ai} - C_{AL}}{C_{Ai} - C_{Ao}} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-b_n \eta}$$

$$C_{AL} = C_A \Big|_{z=L}$$

در این سری که در بالا بیان شد ما برای η داریم:

$$\eta = \frac{D_{AB} L}{\delta^2 v_{max}} = \frac{3 D_{AB} L}{3 \delta^2 \langle v_z \rangle}$$

مادری حل اگر برای بدست آوردن جواب از مقادیر تجربی استفاده کنیم داریم:

n	1	2	3	4
a_n	0.17857	0.1001	0.034	0.181
b_n	5.1413	39.13	105.16	204.7

مطابق جدول بالا متوجه می شویم که از جمله دوم به بعد تاثیر مقادیر کم می شود و قابل صرف نظر کردن است. اگر مقادیر جدول را در رابطه E در بالای همین صفحه قرار بدهیم خواهیم داشت:

$$E = \frac{C_{Ai} - C_{AL}}{C_{Ai} - C_{Ao}} = 0.17857 e^{-5.1413 \eta}$$

در این رابطه برای بدست آوردن a_n و b_n در رابطه E ، از طول صفحه دیواره مرطوب نمونه برداری می کنیم و بر اساس E نموداری ترسیم می کنیم. با استفاده از نمودار مقادیر a_n و b_n بدست می آید. رابطه بدست آمده، رابطه پروفایل غلظت است. از روی این رابطه گرادینان غلظت را ترسیم می کنیم و شمارا حساب می کنیم. در این حالت ما داریم:

$$N_{Az} = K_L (C_{Ai} - C_A)$$

$$N_{Az} = C_A \langle v_z \rangle \delta$$

چون تجمع نداریم و حالت یکواخت (Steady State) است، بنابراین:

$$\left(\begin{array}{c} \text{تعداد ماده ای که در} \\ \text{جهت } z \text{ خارج می شود} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{تعداد ماده ای که در} \\ \text{جهت } x \text{ وارد می شود} \end{array} \right)$$

$$N_{Az} = N_{Ax}$$

$$\langle V_z \rangle \delta dC_A = K_L (C_{Ai} - C_A) dz$$

اگر از رابطه بالا انتگرال گیری کنیم داریم:

$$\langle V_z \rangle \delta \int_{C_{Ao}}^{C_{AL}} \frac{dC_A}{C_{Ai} - C_A} = \int_0^L K_L dz$$

ضریب انتقال جرم محلی است و برای آن میانگین تعریف می‌کنیم. بنابراین داریم:

$$K_{L \text{ میانگین}} = \frac{\int_0^L K_L dz}{\int_0^L dz}$$

اگر انتگرال را حساب کنیم، خواهیم داشت:

$$\langle V_z \rangle \delta \ln \frac{C_{Ai} - C_{Ao}}{C_{Ai} - C_{AL}} = K_{L \text{ میانگین}} \cdot L$$

بنابراین مقدار میانگین K_L عبارتست از:

$$K_{L \text{ میانگین}} = \frac{\langle V_z \rangle \delta}{L} \ln \frac{C_{Ai} - C_{Ao}}{C_{Ai} - C_{AL}}$$

به جای رابطه فوق مقدار معادله E را قرار می‌دهیم:

$$K_{L \text{ میانگین}} = \frac{\langle V_z \rangle \delta}{L} \ln \left[\frac{e^{0.1213 \eta}}{0.17857} \right]$$

اگر مقدار \ln را در رابطه بالا حساب کنیم:

$$K_{L \text{ میانگین}} = \frac{\langle V_z \rangle \delta}{L} = \left[\underbrace{\ln \frac{1}{0.17857}}_{0.241} + \underbrace{0.1213 \eta}_{0.1213 \times \frac{2 D_{AB}}{3 \delta^2 \langle V_z \rangle}} \right]$$

$$K_{L \text{ میانگین}} = \left[\frac{0.241 \delta \langle V_z \rangle}{L} + \frac{2 \times 0.1213 D_{AB}}{3 \delta} \right] \star$$

ما طبق تعریف برای عدد بی بعد شرود Sh داریم:

$$\boxed{\text{عدد شرود}} \quad Sh = \frac{K_{L \text{ میانگین}} \delta}{D_{AB}}$$

رابطه \star را برای بدست آوردن عدد شروود Sh استفاده می کنیم :

$$Sh = \frac{K_L \cdot \delta \cdot \text{میانگین}}{D_{AB}} = \frac{\nu}{\mu} \times 5,1213 = 3,41 \Rightarrow \boxed{Sh = 3,41}$$

ب) زمان تماس کوتاه :

برای حل این مساله با این شرایط می بایست فرضیات زیر را در نظر گرفت :

- فرض اول \leftarrow زمان تماس کوتاه است
 - فرض دوم \leftarrow عمق نفوذ گاز درون مایع در حقیقت با Reference زیاد نباشد
 - فرض سوم \leftarrow حلالیت گاز A درون مایع B کم است.
 - فرض چهارم \leftarrow شدت جریان معادل زیاد نیست
- در اینجا معادله یک بعدی نفوذ گذرا را می خواهیم بدست بیاوریم :

$$\nu \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

معادله فوق را حل می کنیم . البته پروفایل سرعت با رابطه زیر داده شده است :

$$V_z = V_{max} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

اگر V_z داده نشده باشد طبق رابطه های مکانیک سیالات می توان آن را در جهت x حل کرد و بدست آورد V_{max} دارای مقدار زیر است :

$$V_{max} = \frac{\rho g \delta^2}{2\mu}$$

بعلاوه گفته ایم که عمده نفوذ کم است ، یعنی x کوچک است . (نسبت به δ کوچک است) بنابراین نسبت به عدد یک قابل صرف نظر کردن است :

$$x \ll \delta \longrightarrow 1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \approx 1$$

این شرط دوم است و معادله مابقی صورت زیر در می آید :

$$\boxed{V_{max} = \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}}$$

رابطه غلظت بی بعد مابقی صورت زیر است :

$$E = \frac{C_{Ai} - C_{AL}}{C_{Ai} - C_{Ao}} = 1 - \epsilon \sqrt{\frac{\phi}{\pi^2}}$$

در این رابطه برای ϕ داریم:

$$\phi = \left(\frac{\pi}{4}\right)^2 \eta = \frac{\pi^2 D_{AB} \cdot L}{4 \delta^2 V_{max}} = \frac{2 \pi^2 D_{AB} L}{12 \delta^2 \langle V_z \rangle}$$

برای قسمت (الف) مانگفته بودیم:

$$K_L = \frac{\langle V_z \rangle \delta}{L} \ln \frac{C_{Ai} - C_{Ao}}{C_{Ai} - C_{AL}} = \frac{\langle V_z \rangle \delta}{L} \ln \frac{1}{E}$$

اگر شرایط حالت (ب) برقرار باشد انتقال جرم کم است و در نتیجه E عبارت خواهد شد:

$$E \approx 1$$

اگر برای حالت دوم تقریب کنیم رابطه مابین صورت زیر درمی آید:

$$K_L = \frac{\Gamma}{\rho L} \ln \frac{1}{E} = \frac{\Gamma}{\rho L} (1 - E)$$

$$\ln \frac{1}{E} = 1 - E$$

بنابراین K_L بدست می آید:

$$K_L = \frac{\Gamma}{\rho L} \left[1 + \epsilon \sqrt{\frac{\phi}{\pi^2}} - 1 \right]$$

اگر مقادیر Γ و ϕ را قرار دهیم داریم:

$$K_L = \sqrt{\frac{6 \Gamma D_{AB}}{\rho L \delta \pi}} \leftarrow \text{Re} = \frac{4 \Gamma}{\mu}$$

$$K_L = \left[\frac{3}{2} \times \frac{4 \Gamma}{\mu} \times \frac{\mu}{L \rho \delta} \times \frac{D_{AB}}{\pi} \right]^{1/4}$$

$$\frac{K_L \cdot \delta}{L} = \left(\frac{3}{2 \pi} \frac{\delta}{L} \right)^{0.15} Re^{0.15} Sc^{0.15}$$

ما طبق تعریف برای عددی بچرکسروود داریم:

$$Sh = \frac{K_L \cdot \delta}{L}$$

از اینرو رابطه بالایی به صورت زیر درمی آید:

$$Sh = \left(\frac{3}{2 \pi} \frac{\delta}{L} \right)^{0.15} Re^{0.15} Sc^{0.15}$$

نکته

★ زمان تماس :

$$t_L = \frac{L}{\langle v_z \rangle}$$

زمان تماس به صورت روبرو تعریف می کنند :

باتوجه به تعریف زمان تماس می توانیم K_L در حالت کلی را به صورت زیر بیان کنیم :

در حالت کلی $K_L = \left[\frac{6 D_{AB}}{12 t_L} \right]^{1/2} \quad Re < 100$

در حالت $v_m = \langle v_z \rangle$ می گردد چون سرعت برابر با سرعت ماکزیمم می گردد باتوجه به

تعریف t_L میانگین داریم :

$$t_L = \frac{L}{v_m}$$

بنابراین رابطه K_L به صورت زیر خواهد شد :

در زمانی که $v = v_m$ $K_L = \left[\frac{4 D_{AB}}{12 t_L} \right]^{1/2} \quad Re > 100$

پس در نتیجه اگر بخواهیم بر اساس Re جواب را بیان کنیم خواهیم داشت :

$$Re < 100 \rightarrow K_L = \left[\frac{3.41 D_{AB}}{5} \right]$$

$$Re > 100 \rightarrow K_L = \left[\frac{4 D_{AB}}{12 t_L} \right]$$

نوع بسیار مهم

همان‌طور که در اینجا گفته شد می توان برای قطره آب معلق در هوا می توان پوست آورد و بر اساس آن رابطه شرود Sh را حساب کرد که به درک مساله بسیار کمک می کند .

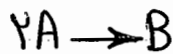
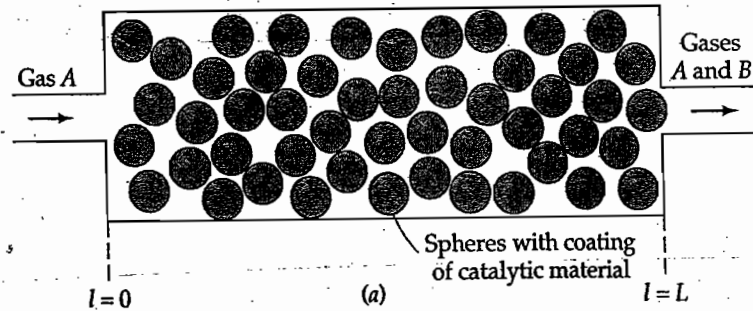
به منظور حل این مسائل می توان در جستجو پیشرفته [google](http://www.google.com) بدین ترتیب Search کرد :

Mass Transfer و Suspend drop

نفوذگازی ناهمگن آهسته

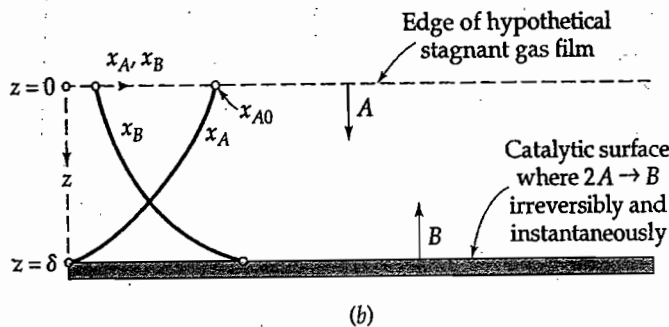
مثال هفت

ما یک مدل ساده برای راکتور کاتالیستی در نظر می‌گیریم که در شکل زیر نشان داده شده است:



در این سیستم واکنش رو برو اتفاق می‌افتد:

برای هر جزء کاتالیست در محیط به وسیله فیلم ساکن گاز که ماده A از درون آن نفوذ می‌کند تا به سطح کاتالیست برسد که در شکل زیر نشان داده شده است:



در سطح کاتالیست واکنش $2A \rightarrow B$ اتفاق می‌افتد و ماده B تولید می‌شود و وسیله نفوذ برگشتی به درون فیلم گاز و مخلوط A و B در جریان آشفته (Turbulent) اصلی می‌نماید. توزیع برای rate محلی غلظت برای A و B در هنگامی که تاثیر ضخامت فیلم گاز و غلظت جریان اصلی x_{A0} و x_{B0} را بدست آورید. (توجه: ما فیلم گاز را هم در نظر می‌گیریم، اگرچه گرمای زیاد حاصل از واکنشهای کاتالیستی را نمی‌توان نادیده گرفت)

حل) برای موقعیت مناسب که در شکل (b) نشان داده شده است، یک مول B جایگزین در جهت منفی محور Z به ازای هر دو مول جایگزین شده A در جهت مثبت محور Z در نظر می‌گیریم. ما آن را از طریق استوکیومتری واکنش بدست می‌آوریم. از این دو در حالت یکنواخت (Steady State) به ازای هر مقدار Z حد داریم:

$$N_{Bz} = \frac{1}{\nu} N_{Az}$$

این رابطه را اگر در معادله زیر جایگذاری کنیم:

$$N_{Az} = -CD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} + x_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad *$$

سپس اگر آن را برای N_{Az} بدست بیاوریم داریم:

$$N_{Az} = \frac{-CD_{AB} \frac{dx_A}{dz}}{1 - \frac{1}{\nu} x_A}$$

بنابراین معادله * استوکیومتری مثبت واکنشی است که منتهی به توزیع N_{Az} در گردان غلظت خواهد شد. ما حالا موازنه جرم کلی جزء A را برای ضخامت نازک Δz در فیلم گاز را در نظر می‌گیریم. این روندی که اتفاق می‌افتد، در واقع همان غلظتی است که پس از آن با معادلات زیر بدست آورده بودیم:

$$* S N_{Az} \Big|_z - S N_{Az} \Big|_{z+dz} = 0$$

$$* \frac{-dN_{Az}}{dz} = 0$$

و در نهایت منتهی به رابطه زیر می‌شود:

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0$$

با قرار دادن توزیع N_{Az} و بسط رابطه بالا درون معادله برای D_{AB} ثابت، ما خواهیم داشت:

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

اگر دو مرتبه انتگرال گیری در جهت Z کنیم خواهیم داشت:

$$-\nu \ln \left(1 - \frac{1}{\nu} x_A \right) = C_1 z + C_2 = -(\nu \ln K_1) z - (\nu \ln K_2)$$

در بعضی مواقع ثابت انتگرال گیری K_1 و K_2 را بر اساس C_1 و C_2 بدست می‌آوریم.

با توجه به شرایط مرزی زیر:

* شرط مرزی اول: $Z=0 \quad \chi_A = \chi_{A_0}$

* شرط مرزی دوم: $Z=\delta \quad \chi_A = 0$

در نهایت روابطی که برای ما بدست می آید به صورت زیر است:

$$\left(1 - \frac{1}{\gamma} \chi_A\right) = \left(1 - \frac{1}{\gamma} \chi_{A_0}\right)^{1 - \left(\frac{Z}{\delta}\right)}$$

این رابطه برای پروفایل غلظت فیلم گاز بدست می آید. با توجه به معادله زیر:

$$N_{Az} = - \frac{c D_{AB}}{1 - \frac{1}{\gamma} \chi_A} \frac{d\chi_A}{dz}$$

می توان با استفاده از آن شار مولی واکنش دهنده را درون فیلم گاز به صورت زیر حساب کرد:

$$N_{Az} = \frac{\gamma c D_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{\gamma} \chi_{A_0}} \right)$$

کمیت N_{Az} همچنین می تواند rate محلی واکنش به ازای واحد سطح کاتالیست را بیان کند. این اطلاعات را می توان با دیگر اطلاعات پیرامون راکتورهای کاتالیستی که در شکل (۹) در صفحه ۶۹ رسم شده ترکیب کرد و rate تبدیل کلی را برای تمام راکتور بدست آورد.

مثال هفت: نفوذ با واکنش ناهمگن آهسته

همان شرایط مثال هفت را برای این مثال در نظر بگیرید. با این فرض که واکنش $A \rightarrow B$ واکنش غیراتی در سطح کاتالیست و در $Z=\delta$ صورت می گیرد. در ابتدا rate ماده A در پوشش سطح کاتالیست بیجان است که نسبت غلظت A در سطح تماس مانع به صورت زیر در می آید:

$$N_{Az} = K_1'' C_A = K_1' C \chi_A$$

K_1'' ثابت rate برای واکنش درجه اول کاذب است.

(حل)

در حل این مساله ما شرط مرزی را که در مثال قبل (هفت) توضیح داده بودیم با شرط مرزی زیر تعویض می کنیم:

* شرط مرزی جدید دوم: $Z=\delta \quad \chi_A = \frac{N_{Az}}{K_1'' C}$

N_{AZ} اولیه را ابتدا در حالت یکپوخت (Steady State) ثابت در نظر می‌گیریم. جوابت انگذالی را اگر با شرط مرزی اول مثال هفت و در شرایط بیان شده در نظر بگیریم به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\left(1 - \frac{1}{\gamma} x_A\right) = \left(1 - \frac{1}{\gamma} \frac{N_{AZ}}{K_1'' C}\right)^{\frac{z}{\delta}} \left(1 - \frac{1}{\gamma} x_{A_0}\right)^{1 - \frac{z}{\delta}}$$

مقادیر $\left(\frac{dx_A}{dz}\right)_{z=0}$ را اگر در معادله زیر جاگذاری کنیم:

$$N_{AZ} = \frac{-c D_{AB}}{1 - \frac{1}{\gamma} x_A} \frac{dx_A}{dz}$$

بنابراین ما خواهیم داشت:

$$N_{AZ} = \frac{\gamma c D_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{N_{AZ}}{K_1'' C}\right)}{1 - \frac{1}{\gamma} x_{A_0}} \right)$$

معادله بیان شده در بالا تابعی از x_{A_0} ، K_1'' ، $c D_{AB}$ و δ است. هنگامی که K_1'' بزرگ باشد و $\frac{N_{AZ}}{K_1'' C}$ را با استفاده از بسط تیلور می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$N_{AZ} = \frac{\gamma \frac{c D_{AB}}{\delta}}{1 + \frac{D_{AB}}{K_1'' \delta}} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{\gamma} x_{A_0}} \right) \quad (K_1'' \text{ بزرگ})$$

باید واکنشی ترکیبی و فرایند نفوذ را تعیین کنیم. همچنین این نکته را برای گروه بی بعد $\frac{D_{AB}}{K_1'' \delta}$ برای توصیف اثر سینتیک واکنش سطح برای فرایند نفوذ واکنش کلی در نظر گرفت. در تالیف نفوذ متقابل از عدد بی بعد دامکولر (Damköhler) استفاده می‌کنیم:

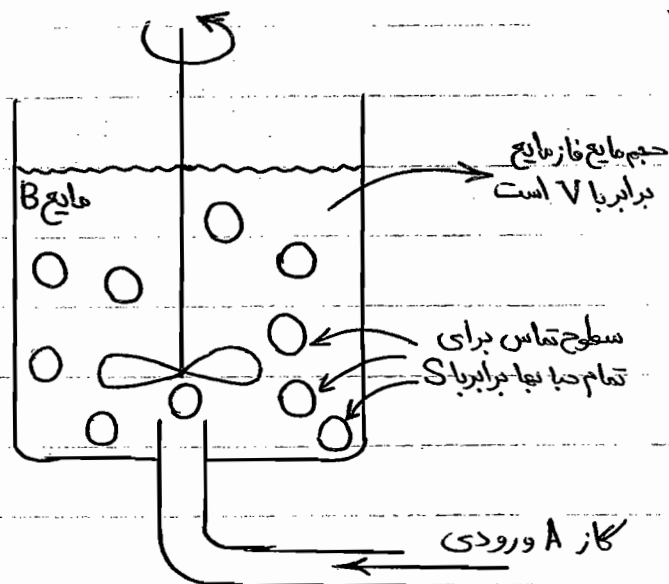
$$Da = \frac{K_1'' \delta}{D_{AB}}$$

اگر شرایط حدی در زمانی که $Da \rightarrow 0$ را در نظر بگیریم، داریم:

$$N_{AZ} = \frac{\gamma c D_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{1}{\gamma} x_{A_0}} \right)$$

مثال ۴ جذب گاز با واکنش شیمیایی درون تانک متلاطم

تأثیر rate واکنش شیمیایی را بر اساس rate گازجذب درون تانک متلاطم مطابق شکل زیر تعیین کنید:



در این سیستم گاز A را نامحلول در نظر می‌گیریم که با مایع B واکنش شیمیایی مرتبه اول نامشخص و در rate نسبی غلظت محلی A قرار دارد، می‌دهد. به عنوان می‌توان به سیستم جذب SO_2 در آب و محلول آبی NaOH اشاره کرد.

(حل)

در حل این مساله امکان اینکه چندین موقعیت فرایند جذب گاز را در نظر بگیریم. میسر نیست. از اینرو با آنالیز روابط مدل‌های ساده شونده و فرضیات شبه کمی حل این مساله ساده تر خواهد شد. در این مدل ما از فرضیات زیر استفاده می‌کنیم:

- الف) هر حباب در تماس با فیلم ساکن مایع در ارتفاع δ است که ارتباط کمی با قطر حباب دارد.
- ب) در پروفایل غلظت حالت شبه یکساخت به سرعت پس از گذر از حباب در فیلم مایع بدست می‌آید.
- ج) گاز A به مقدار بسیار کمی در مایع حل می‌شود، همچنین می‌توانیم از جایایی در رابطه زیر صرف نظر کنیم:

$$N_{Az} = -C D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} + x_A (N_{Az} + N_{Bz})$$

د) مایع خروجی از فیلم ساکن در غلظت $C_{A\delta}$ که وابستگی کمی نسبت به زمان دارد که می‌توان آن را ساکن در نظر گرفت. در توصیف معادله دیفرانسیلی نفوذ با واکنش شیمیایی مطابق معادله زیر صورت

می‌گیرد:

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - K_1''' C_A = 0$$

شرایط مرزی هم به صورت زیر تعریف می گردد:

* شرط مرزی اول: $C_A = C_{A0}$ at $Z=0$

* شرط مرزی دوم: $C_A = C_{A\delta}$ at $Z=\delta$

غلظت C_{A0} ، غلظت ماده A در عرض فاز مایع است، مطابق این فرضیات در سطح تماس فاز گاز در حالت تعادل قرار دارد و $C_{A\delta}$ غلظت A در بدنه اصلی مایع است. معادله را اگر با شرایط مرزی جاگذاری کنیم خواهیم داشت:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\sinh \phi \cosh \phi \mathcal{Z} + (B - \cosh \phi \sinh \phi \mathcal{Z})}{\sinh \phi}$$

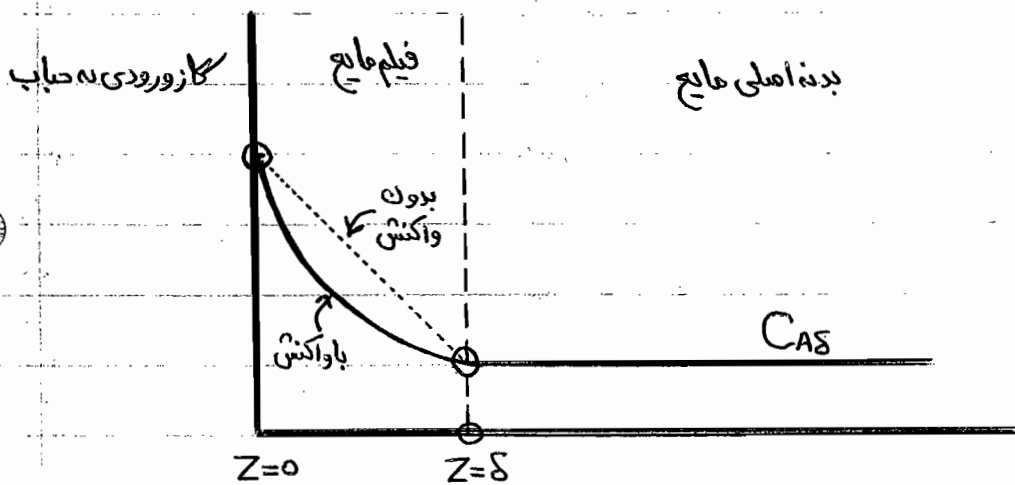
در این رابطه ما داریم:

غلظت بی بعد $B = \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}}$ ؛ طول بی بعد $\mathcal{Z} = \frac{Z}{L}$

همچنین در این رابطه از تغییر متغیر زیر استفاده می کنیم:

$$\phi = \sqrt{\frac{k_1''' \delta^2}{D_{AB}}}$$

این نتایج در شکل زیر رسم شده است:



در ادامه فرضیات (د) بالا و برابر با مقدار A ورودی به توده اصلی مایع در $Z=\delta$ بر روی مجموع سطوح لوله ها S و در تانک است. مقدار A در توده مایع با واکنش شیمیایی به صورت زیر است:

$$-S D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=\delta} = V k_1''' C_{A\delta}$$

اگر رابطه بالا قرار دهیم و آن را بر حسب B مرتب کنیم مطابق رابطه گفته بعد داریم:

$$B = \frac{1}{\cosh \phi + \left(\frac{V}{S\delta}\right) \phi \sinh \phi}$$

با جاگذاری نتیجه بدست آمده در بالا، در رابطه یابیم:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{\sinh \phi \cosh \phi \delta + (B \cosh \phi \sinh \phi \delta)}{\sinh \phi}$$

ما می توانیم $\frac{C_A}{C_{A_0}}$ را بر حسب عبارت ϕ و $\frac{V}{S\delta}$ را تعیین کنیم. در این توضیحات برای یروفایل غلظت ما می توانیم مجموع rate جذب با واکنش شیمیایی را به صورت زیر بیان کنیم:

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

اگر مقدار $z=0$ را در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

$$\check{N} = \frac{N_{Az}|_{z=0} \delta}{C_{A_0} D_{AB}} = \frac{\phi}{\sinh \phi} \left(\cosh \phi - \frac{1}{\cosh \phi + \left(\frac{V}{S\delta}\right) \phi \sinh \phi} \right)$$

\check{N} ، rate جذب بی بعد به ازای واحد سطح تماس است.

نتایج حاصل از رابطه بالا در شکل زیر رسم شده است:

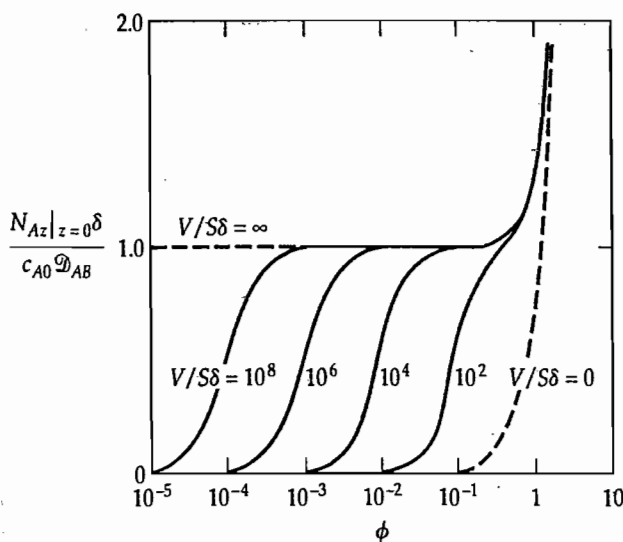


Fig. 18.4-4. Gas absorption accompanied by an irreversible first-order reaction.

مثال ده

نفوذ واکنش شیمیایی درون حفره های کاتالیست

مادانه های کاتالیستی کروی به شعاع R مطابق شکل زیر داریم:

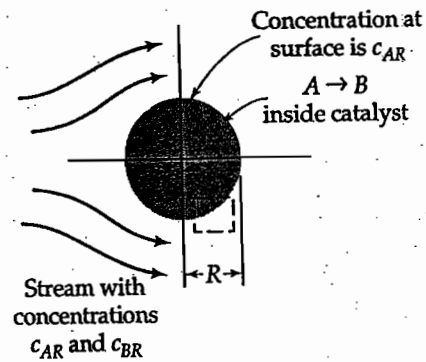


Fig. 18.7-1. A spherical catalyst that is porous. For a magnified version of the inset, see Fig. 18.7-2.

این اجزاء راکتورهای کاتالیستی که در جریان گاز متوسی واکنش دهنده A و محصول B غوطه ور است. در نزدیکی سطح ویژه کاتالیست که ما آن را در نظر گرفتیم، ما فرض می‌گیریم که غلظت مول A به ازای واحد حجم C_{AR} می‌باشد. جزء A نفوذ کرده از درون گلوگاه کاتالیست و تبدیل آن به B در شکل زیر برای کاتالیست نشان داده شده است:

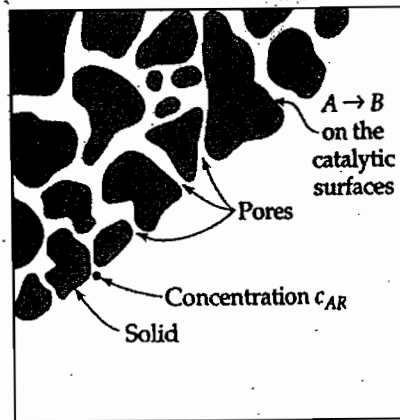


Fig. 18.7-2. Pores in the catalyst, in which diffusion and chemical reaction occur.

rate-تأثیر نفوذ پذیری ماده A درون حفرات کاتالیست را بدست آورید:

(حل)

در اینجا شروع به نوشتن معادله جرم برای جزء A برای پوسته‌کره به ضخامت Δr برای دانه کاتالیست می‌کنیم:

$$N_{Ar} \Big|_r \cdot 4\pi r^2 - N_{Ar} \Big|_{r+\Delta r} \cdot 4\pi (r+\Delta r)^2 + R_A \cdot 4\pi r^2 \Delta r = 0$$

(۷۶)

$N_A|_r$ تعداد مول A عبورکننده در جهت r برای سطح کره ای است که با مرکز آن به اندازه r فاصله دارد، فرض می شود عبارت $R_A \cdot 4\pi r^2 \Delta r$ rate مولی تولیدی A به وسیله واکنش شیمیایی در پوسته به ضخامت Δr است. اگر این رابطه را بر $4\pi r^2 \Delta r$ تقسیم و $\Delta r \rightarrow 0$ میل دهیم، خواهیم داشت:

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{(r^2 N_{Ar})|_{r+\Delta r} - (r^2 N_{Ar})|_r}{\Delta r} = r^2 R_A$$

باتوجه به تعریف مشتق مرتبه اول داریم:

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{Ar}) = r^2 R_A \quad \diamond$$

اثر نفوذ پذیری برای جزء A حفره های کاتالیست به طور متوسط به صورت زیر بیان می گردد:

$$N_{Ar} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr}$$

C_A غلظت گاز A ورودی به درون حفرات کاتالیست است. اگر مقدار N_{Ar} بدست آمده در بالا را درون رابطه \diamond قرار دهیم خواهیم داشت:

$$D_A \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = -R_A \quad \textcircled{I}$$

جزء واکنش دهنده A واکنش مرتبه اول در سطح کاتالیست می دهد. بنابراین R_A عبارتست از:

$$R_A = -K_1'' a C_A \quad \textcircled{II}$$

باتوجه به روابط \textcircled{I} و \textcircled{II} داریم:

$$D_A \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = K_1'' a C_A \quad *$$

برای این معادله شرایط مرزی زیر را در نظر می گیریم:

$$C_A = C_{AR} \quad r = R \quad \leftarrow \text{شرط مرزی اول}$$

$$C_A = C_{A0} \quad r = 0 \quad \leftarrow \text{شرط مرزی دوم}$$

معادله معادله معادله عملگرها (Operator) به صورت زیر است:

$$\left(\frac{1}{r^2} \right) \left(\frac{d}{dr} \right) \left[r^2 \left(\frac{d}{dr} \right) \right]$$

برای حل این معادله از تغییر متغیر زیر استفاده می کنیم:

$$\frac{C_A}{C_R} = \left(\frac{1}{r} \right) f(r)$$

سپس برای حل معادله $f(r)$ داریم:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \left(\frac{k_1'' a}{D_A} \right) f$$

در معادله دیفرانسیل مرتبه دوم استاندارد که این عبارت به وسیله تابع نمایی و یا هسپروئیک حل می شود. هنگامی که آن را حل کنیم و بر ۲ تقسیم کنیم مطابق رابطه (*) خواهیم داشت:

$$\frac{C_A}{C_{AR}} = \frac{C_i}{r} \cosh \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} r + \frac{C_p}{r} \sinh \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} r$$

سپس با به کار بردن شرایط مرزی خواهیم داشت:

$$\frac{C_A}{C_{AR}} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\sinh \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} \cdot r}{\sinh \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} \cdot R}$$

برای شار مولی N_{AR} یا شار فوژنی W_{AR} در سطح $r=R$ به صورت زیر در می آید:

$$W_{AR} = \frac{4}{\pi} R^2 N_{AR} = - \frac{4}{\pi} R^2 D_A \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R}$$

اگر رابطه داخل کا در را برای رابطه بالا توضیح دهیم، خواهیم داشت:

$$W_{AR} = \frac{4}{\pi} R D_A C_{AR} \left(1 - \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} R \coth \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} R \right)$$

این نتایج میزان تبدیل ($\frac{\text{mol}}{\text{s}}$) برای A و B متفاوت جزء کاتالیزت به شعاع R در این عبارت برای پارامتر نفوذ و فرایند واکنش توصیف می نماید.

rate مولی میزان تبدیل برای سطح در دسترس و rate واکنش سطحی به صورت زیر بدست می آید:

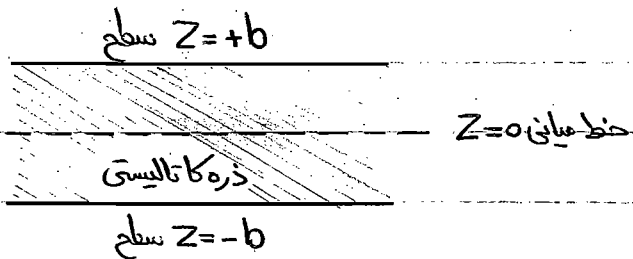
$$W_{AR,0} = \left(\frac{4}{\pi} \pi R^2 \right) (a) (-k_1'' C_{AR})$$

با در نظر گرفتن نسبت ۲ معادله ۱ اخیر داریم:

$$\eta_{LA} = \frac{W_{AR}}{W_{AR,0}} = \frac{\eta}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad ; \quad \phi = \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} R$$

مسئله یازده مسئله فاکتور تاثیر در دیسک نازک

یک دانه کاتالیست را به شکل دیسک نازک در نظر بگیرید. مساحت سطوح لبه های دیسک در مقایسه با λ وجه دیسکها بسیار کوچک هستند که در شکل زیر نشان داده شده است:



با توجه به مثال قبل، با به کار بردن روش مسائل ده، پروفایل غلظت در حالت یکپارچه به صورت زیر بیان می گردد:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{\cosh \sqrt{\frac{K_1'' a}{D_A}} \cdot Z}{\cosh \sqrt{\frac{K_1'' a}{D_A}} \cdot b}$$

مقادیر Z و b در شکل نشان داده شده است. مجموع rate جرمی انتقال یافته در سطوح $Z = \pm b$ به صورت زیر است:

$$|W_A| = 2 \pi R^2 C_{A_0} D_A \lambda \tanh \lambda b$$

و در این رابطه داریم:

$$\lambda = \sqrt{\frac{K_1'' a}{D_A}}$$

نشان داده شده است اگر این دیسک را بر اساس تیزی به صورت موازی n تایی در صفحات xy قرار گیرد، مجموع rate انتقال جرم به صورت زیر در می آید:

$$|W_A^{(n)}| = 2 \pi R^2 C_{A_0} D_A \lambda_n \tanh \left(\frac{\lambda b}{n} \right)$$

توزیع فاکتور تاثیر پذیری را با در نظر گرفتن حد زیر تعیین کنید:

$$\eta_A = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{|W_A|}{|W_A^{(n)}|} = \frac{\tanh \lambda b}{\lambda b}$$

(حل)

اگر فرض کنیم که فعالیت کاتالیست به صورت پیوسته است، سپس با موازنه پیوسته برای جزء A درست می آوریم:

$$\frac{dN_{A_z}}{dz} = R_A$$

سپس در رابطه زیر:

$$N_{Ar} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr}$$

توزیع رابطه شار مولی را قرار می دهیم، ما حالت برگشت ناپذیر را در نظر می گیریم، با توجه به واکنش

$$\frac{d}{dz} \left(-D_A \frac{dC_A}{dz} \right) = -k_1'' a C_A$$

شمایی مرتبه اول داریم:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} - k_1'' a C_A = 0$$

یا

برای دو هین حالت پوست آلوده، فرض می گیریم که تاثیر نفوذ پذیری ثابت است. این معادله دیفرانسیل با کمک شرایط مرزی زیر حل می کنیم:

$$z = -b$$

$$C_A(z) = C_{AS} \quad * \text{ شرط مرزی اول:}$$

$$z = +b$$

$$C_A(z) = C_{AS} \quad * \text{ شرط مرزی دوم:}$$

بنابراین نتایج آن به صورت زیر در می آید:

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{\cosh \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} \cdot z}{\cosh \sqrt{\frac{k_1'' a}{D_A}} \cdot b} = \frac{\cosh \lambda z}{\cosh \lambda b}$$

مجموع جریان مولی (تأثیر rate مولی واکنش) عبارتست از:

$$|W_A| = \pi r R^2 \left| N_{Az} \right|_{z=b} = \pi r R^2 \left| -D_A \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=b} = \pi r R^2 D_A C_{AS} \lambda \tanh \lambda b$$

برای n دیسک ضخامت b/n است، این نتایج را می توان به صورت زیر اصلاح نمود بنابراین داریم:

$$|W_A^{(n)}| = n \left(\pi r R^2 D_A C_{AS} \lambda \tanh \left(\frac{\lambda b}{n} \right) \right)$$

و در رابطه بالا اگر $n \rightarrow \infty$ خواهیم داشت:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |W_A^{(n)}| = \lim_{n \rightarrow \infty} n \left(\pi r R^2 D_A C_{AS} \lambda \tanh \left(\frac{\lambda b}{n} \right) \right)$$

$$= \lim_{n \rightarrow \infty} n \left(\pi r R^2 D_A C_{AS} \lambda \left[\left(\frac{\lambda b}{n} \right) + \dots \right] \right) =$$

$$= 2\pi R^2 D_A C_{AS} \lambda b = 2\pi R^2 b k_1'' a C_{AS}$$

سیس فاکتور تاثیر به صورت زیر در می آید:

$$\eta_A = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{W_A}{W_A^{(n)}} \right) = \frac{2\pi R^2 D_A C_{AS} \lambda \tanh \lambda b}{2\pi R^2 D_A C_{AS} \lambda b} = \frac{\tanh \lambda b}{\lambda b}$$

مثال دوازده نفوذ واکنش ناهمگون در لوله استوانه ای موئین با انتهای بسته

یک حفره لوله موئین استوانه ای به طول L ، مساحت بخش عبوری S ، و دارای محیط P که انتهای تماس آن با سیالی با اختلاط کامل باز است و شامل اجزاء A و B است که مطابق شکل زیر نشان داده شده است:

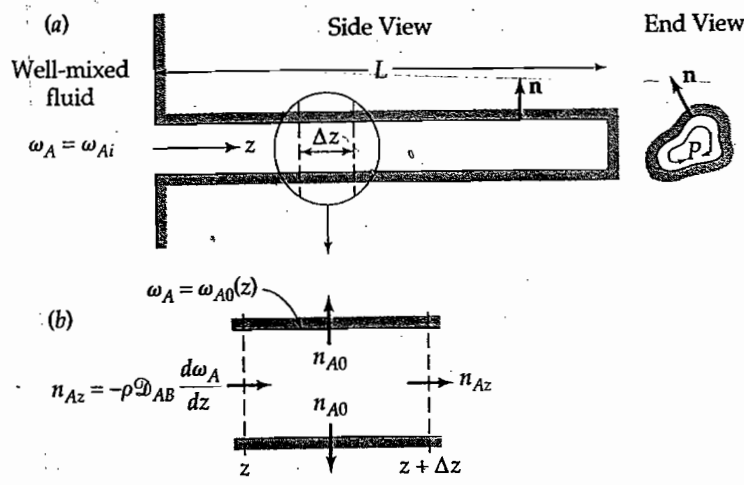


Fig. 18B.15. (a) Diffusion and heterogeneous reaction in a long, non-circular cylinder. (b) Region of thickness Δz over which the mass balance is made.

جزء A درون سیال بیستری است و نفوذ بیستری به درون حفرات دارد و در نفوذ در جهت Z با دیواره واکنش می دهد. rate واکنش را به صورت زیر می توان تعیین کرد:

$$(n \cdot n_A) \Big|_{\text{سطح}} = f(\omega_{A_0})$$

از این دو دیواره شار جرمی طبیعی را برای سطوح بعضی توابع جرم مصرفی ω_{A_0} ، برای جزء A در سیال مابا و سطح تماس در نظر می گیریم. جرم مصرفی ω_{A_0} وابسته به Z را برای این فاصله در نظر می گیریم. بنابراین غلظت A را پایین در نظر می گیریم. شار نفوذ متناسب را هم با رابطه زیر بیان می کنیم:

$$\dot{J}_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A$$

این نفوذ پذیری را می توان ثابت در نظر گرفت. از این رو محضات در محاسبه با قطر جانبی بسیار بلند هستیم و می توان از گرادیان غلظت در محضات جانبی صرف نظر کرده موارد زیر را بدست آورید:

(الف) نشان دهید میانگین تعداد پیوسته در حالت یکنواخت عبارتست از:

$$-\frac{dn_z}{dz} = \frac{P}{S} f(\omega_{A_0})$$

(ب) نشان دهید میانگین سرعت جرمی v_z در حالت یکنواخت برای این سیستم صفر است.

(ج) با جاگذاری رابطه مناسب قانون Fick در رابطه قسمت (الف) و انتگرال گیری از معادلات دیفرانسیل حالت خاص نتیجه زیر حاصل می گردد:

$$f(\omega_{A_0}) = K_1'' \omega_{A_0}$$

شرایط مرزی را در $z=L$ تعیین کرده و از rate واکنش در انتهای بسته استوانه صرف نظر می کنیم.

چرا از این فرضیات مستدل استفاده می کنیم؟

(د) این نسبت را برای مجموع rate برای ω_A نامشخص A درون استوانه را توضیح دهید.

(حل)

(الف) موازنه جرم بر روی بخش کوچک از لوله عبارتست از:

$$n_{Az} \Big|_z - n_{Az} \Big|_{z+\Delta z} - P \Delta z f(\omega_{A_0}) = 0$$

اگر این رابطه را بر $S \Delta z$ تقسیم کنیم و $\Delta z \rightarrow 0$ خواهیم داشت:

$$-\frac{dn_{Az}}{dz} - \frac{P}{S} f(\omega_{A_0}) = 0$$

(ب) سرعت میانگین جرمی به صورت زیر بدست می آید:

$$v_z = \omega_A v_{Az} + \omega_B v_{Bz}$$

در حالت یکنواخت، B جابجا نمی شود و $v_{Bz} = 0$ است. اگر فاصله A را برای غلظت بسیار کوچک بیان کنیم، سپس بسیار کوچک می شود. بنابراین $v_z \approx 0$ می گردد.

(ج) بنابراین بر اساس نتایج قسمت (ب) ما می توانیم شار جرمی را به صورت زیر بیان کنیم:

$$n_{Az} = -\rho D_{AB} \frac{d\omega_A}{dz}$$

سپس معادله نفوذ به صورت زیر بیان می گردد:

$$\rho D_{AB} \frac{d^2 \omega_A}{dz^2} - \frac{P}{S} f(\omega_A) = 0 \quad \text{یا} \quad \frac{d^2 \omega_A}{dz^2} - \frac{P L^2}{S \rho D_{AB}} K_1'' \omega_A = 0$$

در اینجا میزان جرم مصرفی دیواره ω_A را برابر با جریان اتمی ω_A و مانسک و اکشن مرتبه اول را در نظر

می‌گیریم. ما همچنین برای جریان بی بعد از تغییر مختصات و تبدیل استفاده می‌کنیم: $\mathcal{Z} = \frac{z}{L}$

این معادله دیفرانسیل با استفاده از شرایط مرزی زیر حل می‌گردد:

* شرط مرزی اول: $\omega_A = \omega_{Ai}$ $\mathcal{Z} = 0$

* شرط مرزی دوم: $\frac{d\omega_A}{dz} = 0$ $\mathcal{Z} = 1$

که حل کلی آن به صورت زیر درمی‌آید:

$$\omega_A = C_1 \cosh N\mathcal{Z} + C_2 \sinh N\mathcal{Z}$$

در این رابطه برای N داریم:

$$N = \sqrt{\frac{PL^2 k''}{s\rho D_{AB}}}$$

هنگامی که توابع رابطه ω_A را با کمک شرایط مرزی تعیین کنیم داریم:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_A}{\omega_{Ai}} &= \cosh N\mathcal{Z} - \frac{\sinh N}{\cosh N} \sinh N\mathcal{Z} \\ &= \frac{\cosh N\mathcal{Z} \cdot \cosh N - \sinh N \cdot \sinh N\mathcal{Z}}{\cosh N} = \frac{\cosh N(1-\mathcal{Z})}{\cosh N} \end{aligned}$$

(> rate جریان جرمی A به درون لوله موئین عبارتست از:

$$\omega_A \Big|_{z=0} = -\rho D_{AB} S \frac{d\omega_A}{dz} \Big|_{z=0}$$

$$= -\frac{\rho D_{AB} S}{L} \frac{d\omega_A}{d\mathcal{Z}} \Big|_{\mathcal{Z}=0} = \frac{\rho D_{AB} S \omega_{Ai}}{L} \frac{(-N) \sinh N(1-\mathcal{Z})}{\cosh N} \Big|_{\mathcal{Z}=0}$$

$$= \frac{\rho D_{AB} S \omega_{Ai}}{L} (N \tanh N)$$

مسئله
سنجیده

rate جذب سطحی در فیلم مایع ریزان

با توجه به نتایج حاصل از رابطه زیر:

$$W_A = \int_0^W \int_0^L N_{Ax} \Big|_{x=0} dz dy = W C_{A_0} \sqrt{\frac{D_{AB} V_{max}}{\pi}} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{z}} dz$$

$$= W L C_{A_0} \sqrt{\frac{4 D_{AB} V_{max}}{\pi L}} *$$

موارد مطرح شده در زیر را تعمیم کنید:

الف) مطابق موازنه جرم کلی در فیلم، مجموع مولهای A انتقال یافته به ازای واحد زمان عبوری از سطح تماس گاز مایع را باید برابر با مجموع مولی rate جریان عبوری از صفحه $z=L$ در نظر بگیریم. rate نهایی محاسبه شده را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$W_A = \lim_{\delta \rightarrow 0} (W \delta V_{max}) \left(\frac{1}{\delta} \int_0^\delta C_A \Big|_{z=L} dx \right)$$

$$= W V_{max} \int_0^\infty C_A \Big|_{z=L} dx$$

راه طور کامل توضیح دهید.

ب) C_A بدست آمده از رابطه زیر را:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - \frac{\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^a \exp(-\eta^2) d\eta$$

$$a = \frac{x}{\sqrt{\frac{4 D_{AB} z}{V_{max}}}}$$

رادرون نتیجه حاصل از قسمت الف) قرار دهیم ثابت کنید:

$$W_A = W V_{max} C_{A_0} \frac{\nu}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\int_a^\infty \exp(-\eta^2) d\eta \right) dx$$

$$a = \frac{x}{\sqrt{\frac{4 D_{AB} z}{V_{max}}}}$$

$$= W V_{max} C_{A_0} \frac{\nu}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{4 D_{AB} L}{V_{max}}} \int_0^\infty \left(\int_u^\infty \exp(-\eta^2) d\eta \right) du$$

که در خط دوم، متغیر جدید u را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$W_A = W L C_{A_0} \sqrt{\frac{4 D_{AB} V_{max}}{\pi L}} \times \nu \int_0^\infty \exp(-\eta^2) \left(\int_0^\eta du \right) d\eta$$

به وسیله متوسط گیری، با رسم نمودار در محدوده اشکال گیری که باروشهای عددی از معادله * بدست آمده است.

حل الف) مجموع مول A انتقال یافته به ازای واحد زمان عبوری از سطح تماس گاز-مایع W_A است. این برابر با مقداری از A که اگر فیلم نازکی به ضخامت δ را ترک کند است:

$$W_A = W \int_0^{\delta} C_A(x, z) \Big|_{z=L} V_z(x) dx$$

در هنگامی که این فرضیات را تنها برای نفوذ A در یک فاصله بسیار کوتاه برای فیلم در نظر گرفتیم، سپس $V_z(x)$ را می توان برابر با سرعت سطح تماس گاز-مایع در نظر گرفت $V_{z, max}$ را می توان با انتگرال گیری بدست آورد. علاوه بر این، زمانی که $C_A(x, z)$ را صفر فرض می کنیم، در آن طرف این فاصله کوچک با δ مقایسه می گردد که در انتگرال گیری آن را بینهایت در نظر می گیریم. به همین دلیل معادله بدست آمده در صورت سوال قسمت الف) بدست می آید.

ب) اگر $C_A(x, z)$ را درون معادله قسمت الف) صورت مساله قرار دهیم و تغییر متغیر u را در آن اعمال کنیم به معادله قسمت ب) صورت مساله می رسم و توضیحات بیشتری لازم نیست

ج) تغییرات مرتبه انتگرال گیری به طور ویژه به ناحیه انتگرال گیری بستگی دارد. در این حالت نواحی زاویه ای را از $u=0$ تا $u=\infty$ در نظر می گیریم و برای خطوط مورب $\beta=0$ تا $\beta=\infty$ بیان می گردد. هنگامی که مرتبه انتگرال گیری را معکوس کنیم، لازم است که انتگرال گیری بر روی همان نواحی واقع گردد. اما این زمان برای $\beta=0$ تا $\beta=\infty$ و برای $u=0$ تا $u=\beta$ است که منتهی به معادله صورت مساله می گردد. اگر آن را انجام دهیم، انتگرال درونی به طور عددی می تواند به صورت زیر بدست بیاید:

$$W_A = WL C_{A_0} \sqrt{\frac{4 D_{AB} V_{z, max}}{\pi L}} \cdot 2 \int_0^{\infty} \beta \exp(-\beta^2) d\beta$$

حالاً انتگرال باقیمانده را هم می توان به این صورت بدست آورد:

$$W_A = WL C_{A_0} \sqrt{\frac{4 D_{AB} V_{z, max}}{\pi L}} (-\exp(-\beta^2)) \Big|_0^{\infty} = WL C_{A_0} \sqrt{\frac{4 D_{AB} V_{z, max}}{\pi L}}$$

که این رابطه را می توان با استفاده از معادله * در صورت مساله بدست آورد.

مثال چهارده

جذب گاز در فیلم مایع ریزان با واکنش شیمیایی

باتوجه به مثال ششم، هنگامی که گاز A با مایع B واکنش می دهد به وسیله واکنش شیمیایی برگشت پذیر مرتبه اول در فاز مایع با ثابت واکنش K_1''' بیان می شود به طور ویژه، این بسط برای مجموع rate جذب است که از رابطه زیر بدست آمده است:

$$W_A = \int_0^W \int_0^L N_{A_x} \Big|_{x=0} dz dy = W C_{A_0} \sqrt{\frac{D_{AB} v_{max}}{\pi L}} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{z}} dz$$

$$= W L C_{A_0} \sqrt{\frac{4 D_{AB} v_{max}}{\pi L}}$$

نشان دهید که نتایج برای جذب با واکنش بسیار مناسب تر از جذب بدون واکنش است:

حل

برای حل این مساله به معادله دیفرانسیل زیر می رسم:

$$v_{max} = \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - K_1''' C_A$$

که برای آن شرایط مرزی زیر را در نظر می گیریم:

- * شرط مرزی اول: $z=0 \quad C_A(x, z) = 0$
- * شرط مرزی دوم: $x=0 \quad C_A(x, z) = C_{A_0}$
- * شرط مرزی سوم: $x=\infty \quad C_A(x, z) = 0$

و یا اگر آن را بنویسیم، خواهیم داشت:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - aC$$

برای آن شرایط مرزی بی بعد زیر را بیان می کنیم:

- * شرط مرزی اول: $C(\beta, 0) = 0$
- * شرط مرزی دوم: $C(0, \beta) = 1$
- * شرط مرزی سوم: $C(\infty, \beta) = 0$

در روابطی که بیان شد داریم:

$$C = \frac{C_A}{C_{A_0}} \quad ; \quad \beta = \frac{z}{L} \quad ; \quad \beta = x \sqrt{\frac{v_{max}}{D_{AB} L}} \quad ; \quad a = \frac{K_1''' L}{v_{max}}$$

ما با استفاده از تبدیل لاگرانژ برای معادله دیفرانسیل جزئی و شرایط مرزی آن به صورت زیر بدست می آوریم:

$$\bar{C} - C(\beta, 0) = \frac{d\bar{C}}{d\beta^2} - a\bar{C}$$

در این رابطه داریم:

$$\bar{C}(0) = \frac{1}{s} \quad ; \quad \bar{C}(\infty) = 0$$

بنابراین شرایط مرزی ما به صورت زیر در می آید:

$$C(z, 0) = 0$$

حله معادله دیفرانسیل معمولی برای \bar{C} با شرایط مرزی به صورت زیر است:

$$\bar{C} = \frac{1}{s} \exp(-\sqrt{s+a} z)$$

ما این کار را می توانیم عکس کنیم، در هنگامی که احتیاج به شمارمولی در دیواره داشته باشیم:

$$N_{Ax}(z) \Big|_{x=0} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \frac{dC}{dz} \Big|_{z=0}$$

با استفاده از تبدیل لاپلاس برای این بسط داریم:

$$\bar{N}_A(x) \Big|_{x=0} = -D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \frac{d\bar{C}}{dz} \Big|_{z=0} = D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \frac{\sqrt{s+a}}{s}$$

بنابراین شمارمولی در دیواره عبارتست از:

$$N_{Ax}(z) \Big|_{x=0} = +D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\sqrt{s+a}}{s} \right\}$$

$$= +D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s+a}{s\sqrt{s+a}} \right\}$$

$$= +D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \left[\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{s+a}} \right\} + a \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \frac{1}{\sqrt{s+a}} \right\} \right]$$

$$= +D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \left(\frac{\exp(-az)}{\sqrt{\pi az}} + \int_0^z \frac{\exp(-a\bar{z})}{\sqrt{\pi a\bar{z}}} d\bar{z} \right)$$

اولین تبدیل با استفاده از جدول تبدیل است و دومین تبدیل با کمک تئوری کولینس صورت می گیرد.

مجموع rate جریان مولی از درون سطح تماس عبارتست از:

$$W_A = W \int_0^L N_{Ax}(z) \Big|_{x=0} dz$$

$$= WL D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{V_{max}}{D_{AB} L}} \int_0^L \left(\frac{\exp(-az)}{\sqrt{\pi az}} + \int_0^z \frac{\exp(-a\bar{z})}{\sqrt{\pi a\bar{z}}} d\bar{z} \right) dz$$

$$= WL D_{AB} C_{A_0} \sqrt{\frac{v_{max}}{D_{ABL}}} \left[\frac{\text{erf} \sqrt{a}}{\sqrt{a}} + a \left(\frac{\text{erf} \sqrt{a}}{\sqrt{a}} + \frac{\exp(-a)}{\sqrt{\pi} a} - \frac{\text{erf} \sqrt{a}}{\sqrt{a}} \right) \right]$$

$$= WC_{A_0} v_{max} \sqrt{\frac{D_{AB}}{K_1}} \left[\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + a \right) \text{erf} \sqrt{a} + \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp(-a) \right]$$

انتقال دوگانه که در دو سطح خط محاسبه کند به وسیله تغییرات مراتب انتقال گیری بیرونی و سپس انتقال گیری درونی بدست می آید. برای سوخت و چهارمین خط (۲ خط بالای صفر)، \sqrt{a} را تقسیم و فاکتورگیری می کنیم.

* انتقال جرم در سیستم الکتریکی :

اگر یک محلول رقیق الکترولیت بخواهیم انتقال جرم را بیان کنیم مطابق قانون Nernst - Plank داریم:

$$\boxed{\text{Nernst Plank}} \quad J_i = -D_i \left[\nabla C_i + C_i z_i F \frac{\nabla \phi_i}{RT} \right]$$

عدد فاراد نیروی بدنی

در این رابطه داریم :

ϕ : پتانسیل الکتریکی (نیروی الکتریسیته، نیروی بدنی است)

C_i : غلظت جزء i

Z_i : بار الکتریکی ذره جزء i

F : عدد فارادی (9.6485×10^4)

* دانسیته جریان :

طبق تعریف دانسیته جریان عبارتست از :

در این رابطه جریان هم عبارتست از :

$$\text{جریان} = \frac{\text{بار}}{\text{سطح} \times \text{زمان}}$$

در انتقال جرم و در مسائل با واکنش شیمیایی برای مادنسیته جریان مهم است.

اگر i را دانسیته جریان در نظر بگیریم، داریم :

$$i = \sum F z_i J_i \quad \text{یا} \quad \sum z_i \cdot J_i = \frac{i}{F}$$

محلول در حالت کلی Electronatral است، یعنی :

$$\sum z_i \cdot C_i = 0$$

بارا غلظت i

پس اگر رابطه $Nurst$ استفاده کنیم، دانسته جریان را می توان به صورت زیر نوشت:

$$-\frac{i}{F} = \sum z_i D_i \nabla C_i + \frac{F \nabla \phi}{RT} \sum D_i C_i z_i^2$$

این رابطه برای حالتی است که انتقال یونها از یک الکترود جاعد را از رابطه زیر بدست آوریم:

$$\frac{F \nabla \phi}{RT} = \frac{-\frac{i}{F} + \sum D_i z_i \nabla C_i}{\sum D_i C_i z_i^2} \quad (1)$$

حالا ما حالتی را در نظر می گیریم که محلول ما ۲ اجزعی باشد. در آن صورت داریم:

$$\sum z_i C_i = 0 \quad \text{محلول ۲ اجزعی}$$

و اینکه برای سیستم ۲ اجزعی داریم:

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0$$

اگر از این رابطه مشتق بگیریم، داریم:

$$z_1 \nabla C_1 = -z_2 \nabla C_2 \quad (*)$$

بنابراین رابطه ما برای محلول ۲ اجزعی به صورت زیر در می آید:

$$\frac{F \nabla \phi}{RT} = - \left[\frac{\frac{i}{F} + D_1 z_1 \nabla C_1 + D_2 z_2 \nabla C_2}{D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2} \right]$$

باتوجه به فرض $(*)$ ما داریم:

$$\frac{F \nabla \phi}{RT} = - \left[\frac{\frac{i}{F} + (D_1 - D_2) z_1 \nabla C_1}{D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2} \right]$$

این رابطه برای سیستم ۲ اجزعی است. باتوجه به رابطه $Nurst - Plank$ ما داریم:

$$J_1 = -D_1 \left[\nabla C_1 + C_1 z_1 \frac{F \nabla \phi}{RT} \right]$$

در بالا حساب شده است

اگر معادله معادل را جا گذاری کرده و بعد آن را ساده نماییم در نهایت رابطه زیر حاصل می شود:

$$J_1 = - \underbrace{\left[\frac{D_1 D_2 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2)}{D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2} \right]}_{\text{گرادیان غلظت}} \nabla C_1 + \underbrace{\frac{t_1}{z_1} \left(\frac{i}{F} \right)}_{\substack{\text{نیروی بدنی} \\ \text{(پتانسیل الکتریکی)}}}$$

در این رابطه مقدار t_1 عبارتست از:

$$t_1 = \frac{D_1 C_1 z_1^2}{D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2}$$

t_1 گذردهی جزء ۱

باتوجه به رابطه J_1 دائم تاریخی که پتانسیل الکتریکی باهد، J_1 وجود دارد. حتی اگر ΔC را با اختلاط کامل همزن از بین ببریم. اگر مواد در محلول ساکن باشند، ΔC ایجاد می شود. می توانیم با افزایش سطح ویژه و سطح تماس الکترود و الکترولیت مقدار پتانسیل الکتریسته را تغییر داد.

مثل همین رابطه J_1 را می توان برای J_p به صورت زیر نوشت:

$$J_p = - \underbrace{\left[\frac{D_1 D_2 (z_1^2 C_1 + C_2 z_2^2)}{D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2} \right]}_{\text{گرادیان غلظت}} \nabla C_2 + \underbrace{\frac{t_p}{z_2} \left(\frac{i}{F} \right)}_{\text{شروی برنی (پتانسیل الکتریکی)}}$$

در این رابطه برای t_p داریم:

$$t_p = \frac{D_2 C_2 z_2^2}{D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2}$$

t_p ← کردهی جزء ۱

«حالتی خاص انتقال جرم در سیستم الکتریکی»

الف) گرادیان غلظت نداریم:

اگر در یک محلول گرادیان غلظت نداشته باشیم (مثل زمانی که اختلاط کامل در سیستم باشد): $\nabla C_1 = \nabla C_2 = 0$ بنابراین ما داریم:

برای جزء ۱ $J_1 = \frac{t_1}{z_1} \left(\frac{i}{F} \right) + 0$

$$\rightarrow J_1 z_1 F = t_1 i$$

به طور مشابه برای J_2 نیز می توانیم به صورت زیر بیان کنیم:

$$J_2 = \left(\frac{i}{F} \right) \left(\frac{t_p}{z_2} \right)$$

بنابراین ما می توانیم بنویسیم:

$$\frac{-i}{F} = \frac{F \nabla \phi}{RT} (D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2)$$

$$-i = \frac{F^2 \nabla \phi}{RT} [D_1 C_1 z_1^2 + D_2 C_2 z_2^2]$$

ویامی توان آن را به صورت زیر نوشت :

الریسیم گرا بیان
خلطت تناسبی باهد

$$-i = \frac{F^p}{RT} (D_1 C_1 z_1^p + D_2 C_2 z_2^p) \cdot \nabla \phi$$

از آنجایی که مقادیر همگی ثابت هستند می توانیم بنویسیم :

$$i = K \cdot \nabla \phi \quad \rightarrow \quad K = \frac{F^p}{RT} (D_1 C_1 z_1^p + D_2 C_2 z_2^p)$$

این همان قانون اهم است. از اینرو K متناسب با ضریب نفوذ است و یا :
همچنین K متناسب با نوع اجزاء و متناظر از اندازه ذرات و ... است.

* رسانایی معادل :

با توجه به مثبت انتقال جرم در سیستمهای الکترولیتی برای هدایت الکتریکی جزء i گفته بودیم :

$$\lambda_i = \frac{K}{C_i |z_i|} \quad \text{هدایت الکتریکی}$$

در این رابطه K به صورت زیر تعریف می گردد :

$$K = \frac{F^p}{RT} (D_1 C_1 z_1^p + D_2 C_2 z_2^p)$$

بنابراین رابطه کلی برای مخلوط دو جزئی به صورت زیر بیان می شود :

$$\lambda = \frac{K}{C_1 |z_1|} + \frac{K}{C_2 |z_2|} = \frac{F^p}{RT} \left(\underbrace{D_1 |z_1|}_{\text{سهم یون 1}} + \underbrace{D_2 |z_2|}_{\text{سهم یون 2}} \right)$$

اصولاً در سیستم الکترولیتی تعیین مقاومت الکتریکی بسیار سخت است. رابطه هدایت الکتریکی کلی به صورت زیر تعریف می گردد :

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \quad \rightarrow \quad \lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \quad \text{: برای مخلوط ۲ جزئی}$$

هر جزء λ_i دارای تعریف زیر است :

$$\lambda_i = \frac{F^p}{RT} D_i |z_i|$$

با استفاده از جدول λ می توان هدایت الکتریکی را پیدا کرد و میزان انتقال جرم را در سیستم با هدایت الکتریکی بدست آورد.

انتقال جرم در سیستم آشفته :

قانون کلی انتقال جرم بر اساس رابطه زیر بیان می گردد :

$$N = K_L \cdot \Delta C \Rightarrow \left(\begin{array}{l} \text{نیروی} \\ \text{نفوذ} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{ثابت} \\ \text{انتقال جرم} \end{array} \right) = \text{نِسار}$$

که برای تماس گاز و مایع ΔC اختلاف غلظت گاز، در سطح تماس گاز و مایع است. در سیستم آشفته این رابطه هم برقرار است.

برای این سیستم مدل اساسی که در سیستم انتقال جرم به کار می رود، از این رابطه تبعیت می کند :

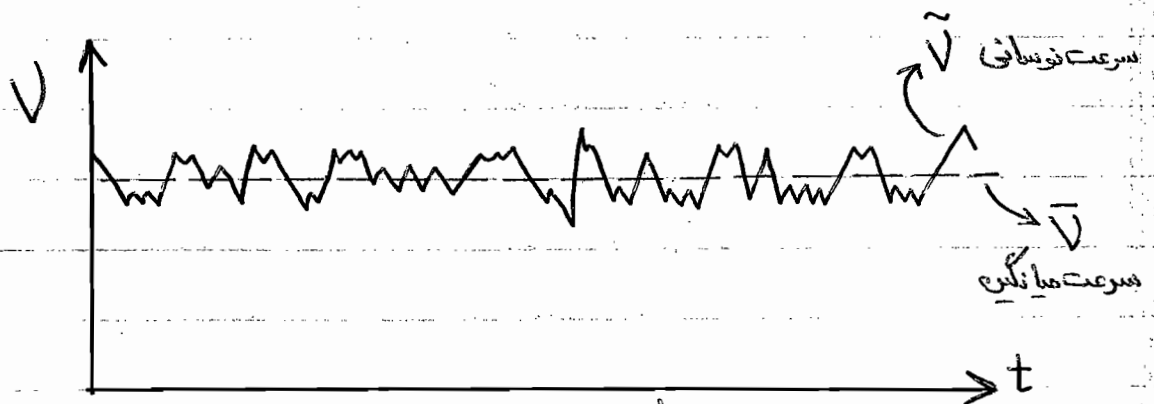
$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C = D \nabla^2 C + R$$

این رابطه شبیه به جریان آرام است. در این رابطه برای v داریم :

$$v = \bar{v} + \tilde{v} \rightarrow \begin{array}{l} \text{fluctuating Velocity} \\ \text{سرعت نوسانی} \end{array}$$

time average Velocity
متوسط سرعت

در سیستم های آشفته سرعت v دارای نموداری به صورت زیر است :



تئوری فیلم :

برای محاسبه ضریب انتقال جرم می توان از تئوری فیلم استفاده کرد که در جریان آشفته بیان می گردد. این تئوری توسط Whitman بیان می شود که برای آن فرضیات زیر را انجام داده ایم :

فرض اول ← اغتشاش با نزدیک شدن فصل مشترک کم می گردد و فرض می گردد فیلم ساکن از مایع در فصل مشترک وجود دارد. این فرض همیشه برقرار نیست چون آرمانی است. به عنوان مثال در

مواد فعال سطحی برقرار است چون سطح تماس زیاد داریم ولی در مواد معمولی مقدار آن بسیار کم است.
در مواد فعال سطحی فیلم را ساکن می توان در نظر گرفت.

فرض دوم ← تمام جرم یا حرارت منتقل شده از گاز به مایع و یا بالعکس از طریق فیلم رخ زده و به واسطه نفوذ ملکولی صورت می گیرد.

فرض سوم ← در این تئوری رفتار سیستم در حالت پایا است و یا حالت یکنواخت (Steady State) است.

فرض چهارم ← از جذب فیزیکی صرف نظر می کنیم ($R=0$)

فرض پنجم ← این عملیات را در سطح تماس تحت در نظر می گیریم.

با توجه به این فرضیهاتی که نمودیم، رابطه کلی انتقال جرم عبارت خواهد شد از:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C = D \nabla^2 C + R$$

$\frac{\partial C}{\partial t}$ با توجه به فرض سوم
 $v \cdot \nabla C$ با توجه به فرض اول
 $D \nabla^2 C$ با توجه به فرض چهارم

در نهایت رابطه بالا به صورت زیر تبدیل می شود:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = 0$$

در این معادله دینامیک شرایط مرزی زیر بیان می گردد:

* شرط مرزی اول: $C = C_0$ حالت گاز در فیلم مایع $x=0$

* شرط مرزی دوم: $C = C_L$ غلظت توده Bulk $x=\delta$

اگر با استفاده از این دو شرط مرزی معادله را حل کنیم، خواهیم داشت:

$$C = -L (C_0 - C_L) \frac{x}{\delta} + C_0$$

بنابراین شمار N_A بدین ترتیب بدست می آید:

$$N_A = -D \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} = \frac{D}{\delta} (C_0 - C_L) = \frac{D}{\delta} \Delta C$$

$$N_A = K_L \cdot \Delta C \quad \leftarrow \quad K_L = \frac{D}{\delta}$$

رابطه K_L را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$K_L = f(D, \delta)$$

* D : ضریب نفوذ خاصیت فیزیکی است.

* δ : خاصیت هیدرو دینامیکی سیستم است.

در واقع δ تابع آشفتگی Turbulance سیستم است. هر چه اغتشاش بیشتری δ کوچک تر می شود. با توجه

به تئوری فیلم به شرط داشتن رابطه برای K بر اساس هیدرودینامیک می توانیم K را حساب کنیم. تاثیر K بر روی ترتیب است:

$$D \propto T$$

$$\log \mu = \frac{1}{T} \leftarrow \text{شاخص گرانی} \leftarrow$$

* مخلوط آشفته و جریان آشفته با واکنش مرتبه دوم:

فرایندی که برای یک سیستم جریان آشفته Turbulence با ۲ نوع مخلوط کن اتفاق می افتد به صورت شکل زیر نشان داده شده است:

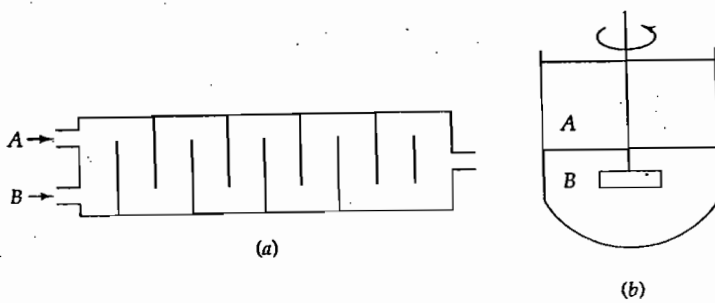


Fig. 21.5-1. Two types of mixers: (a) a baffled mixer with no moving parts; (b) a batch mixer with a stirrer.

با توجه به شکل فوق، در قسمت (a) ما یک سیستم یکنواخت (Steady State) داریم که جریان ورودی به سیستم با شکل و rate ثابت داریم.

در قسمت (b) ما سیستم غیریکنواخت Un Steady State داریم که ۲ حالت سکون اولیه دارد. سیال اختلال پذیر و جدا شونده به وسیله توربین های مخلوط کننده در سرعت ثابت و در یک جهت که در زمان $t=0$ شروع به کار می کند. یک جریان [قسمت (a)] و یک ناحیه اولیه [قسمت (b)] شامل ماده حل شونده A در حلال S و دیگر ماده حل شونده B در حلال S است. تمام محلول دارای رقیق می سفیدی از ماده حل شونده هستند که تحت تاثیر سرعت، دانسیته و یا جزء نفوذ کننده قرار نمی گیرد. رفتار این ماده حل شونده (A یا B) در یک سیستم ها [شکل (a) یا (b)] به وسیله معادلات نفوذ آرام غیر وابسته به زمان به صورت زیر با مقادیر اولیه مناسب و شرایط مرزی بیان می شود:

$$\frac{DC_A}{Dt} = D_{AS} \nabla^2 C_A + R_A \quad ; \quad \frac{DC_B}{Dt} = D_{BS} \nabla^2 C_B + R_B$$

برای این سیستم‌ها می‌توانیم برای $Z=0$ [شکل (a)] و یا $t=0$ [شکل (b)] راه صورت زیر بنویسیم:

$$C_A = C_{A0} \quad \text{و} \quad C_B = 0$$

کل A در نظر گرفته شده برای قسمت اولیه [شکل (a)] و یا ناحیه اولیه [شکل (b)] داریم:

$$C_B = C_{B0} \quad \text{و} \quad C_A = 0$$

کل B ورودی به قسمت اولیه [شکل (a)] و یا ناحیه اولیه [شکل (b)] در نظر می‌گیریم. علاوه بر آن مابقی محدود به سطح ورودی و نفوذ پذیری آن را در نظر می‌گیریم.

در سیستم [شکل (a)] این شرط مرزی تنگنا دسی است. مقادیر تعیین شده C_A و C_B با فرض مقادیر ورودی درست می‌آید:

$$Z \ll 0$$

توجه

ما فرایندی را که بیان کردیم را در حالتی زیر در نظر می‌گیریم:

(الف) واکنش شیمیایی اتفاق نمی‌افتد

(ب) واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد

(الف) واکنش شیمیایی اتفاق نمی‌افتد:

برای این حالت، عبارت‌های R_A و R_B را صفر در نظر می‌گیریم. عموماً تنگنا بر اساس متغیرهای مستقل به صورت زیر آن را تعریف می‌کنیم:

$$\Gamma = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{C_B}{C_{B0}}$$

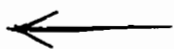
نسبت هر دو معادله زیر را:

$$\frac{DC_A}{Dt} = D_{AS} \nabla^2 C_A + R_A \quad \text{و} \quad \frac{DC_B}{Dt} = D_{BS} \nabla^2 C_B + R_B$$

اگر بخواهیم آن را برای کل سیستم بیان کنیم، خواهیم داشت:

$$\frac{D\Gamma}{Dt} = D \nabla^2 \Gamma$$

در اینجا اندیس i می‌تواند برای ماده حل‌شونده A و یا حل‌شونده B بیان شود. ما داریم:



الف) برای تمام جریان ورودی A غنی شده
 ب) برای تمام ناحیه اولیه A غنی شده

الف) برای تمام جریان ورودی B غنی شده
 ب) برای تمام ناحیه اولیه B غنی شده

به دنبال آن، برای نفوذ پذیری برابر، و پروفایل غلظت آرام زمان $\bar{C}(x, y, z, t)$ عیناً برای دو مخلوط

میان می شود که:

$$\bar{C} = \frac{C_{A0} - \bar{C}_A}{C_{A0}} = \frac{\bar{C}_B}{C_{B0}}$$

به هر حال کمیت نوسانی \bar{C}' و همچنین برای آن بر اساس اندازه گیری برای (جریان مخلوط نوسانی) در نظریه گیرنده ای متفاوتی تواند برابر با حالت ایستایی (سکون) باشد. اگر معادله انتقالی صفحه قبل را از معادله بالا کم کنیم، سپس نتایج و زمان بکساخت به صورت زیر در می آید:

$$\left(\frac{C'_A}{C_{A0}}\right)^2 = \left(\frac{C'_B}{C_{B0}}\right)^2 = d^2$$

در اینجا $d(x, y, z, t)$ تابع زوال بی بعد است، برای Z بزرگ [برای مخلوط کن بدون جابجایی در شکل (a)]، یا برای زمان بزرگ t [برای تانک مخلوط شکل (b)] به سمت صفر میل می کند. می توانیم بخش عبوری را برای این کمیت می توان اندازه گیری کرد و آن را در شکل زیر نشان داد:

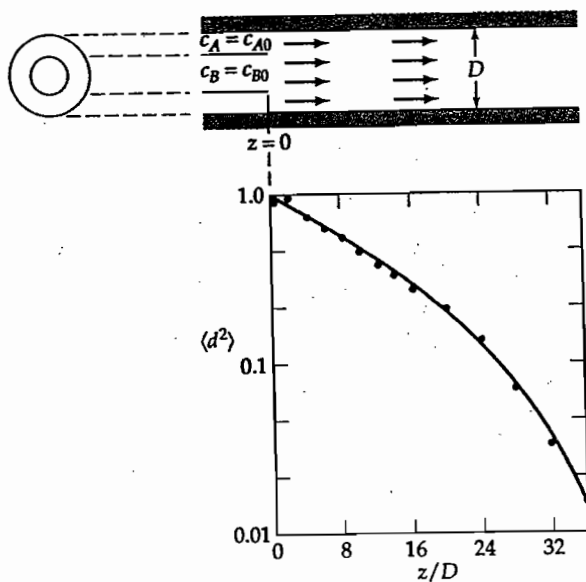


Fig. 21.5-2. The decay function for a specific device for the mixing of two streams emerging from a tube and from an annular region. This figure is patterned after one by E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press (1997), p. 422, based on data of R. S. Brodkey, *Turbulence in Mixing Operations*, Academic Press, New York (1975), p. 65, Fig. 6, upper curve. The radius of the outer tube is $\sqrt{2}$ times that of the inner one.

مقدار باقیمانده توابع وابسته به تابع زوال تعیین می گردد، مقادیر بعد از آن را به صورت زیر می توان در نظر گرفت:

$$\check{V} = \frac{V}{V_0} \quad \check{t} = \frac{V_0 t}{L_0} \quad \check{\nabla} = L_0 \nabla$$

اگر مقادیر بعد شده را در رابطه زیر قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$\frac{D\Gamma}{Dt} = D_{is} \check{\nabla}^2 \Gamma$$

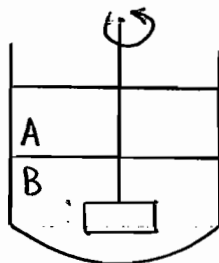
سیستم معادله زیر برای ما بدست می آید:

$$\frac{D\Gamma}{D\check{t}} = \frac{1}{Re \cdot Sc} \check{\nabla}^2 \Gamma$$

در رابطه بدست آمده در بالا، اعدادی بعد زیر را قرار می دهیم:

$$Re_L = \frac{L_0 V_0 \rho}{\mu} \quad \& \quad Sc = \frac{\rho}{\mu D_{AB}}$$

این بار می خواهیم به طور ویژه مرتبه یا بیان یا فن آن را ترسیم کنیم ما حالا به طور ویژه بر روی تانک اختلاط تمرکز می کنیم:



تانک اختلاط

علاوه بر آن مایع با ویسکوزیته پایین و محلول با وزن ملکولی پایین را در نظر می گیریم. برای این سیستم ما برای قطر تیغه مخلوط کن به حالت طبیعی در نظر گرفته می شود و V_0 را $L_0 N$ در نظر می گیریم، N نیز rate چرخش تیغه مخلوط کن به ازای واحد زمان است.

حالا نتایج سفید تجربی از این مطالعات برای سیستم دسته بندی فرایند کلی اختلاط مطابق موارد زیر در نظر گرفته می شود:

*** اختلاط ماکروسکوپی:** در این اختلاط گسترش جابجایی در مقیاس بزرگ برای سیال غنی از A

و یا غنی از B بر روی تمام ناحیه تانک به نواحی پایین دست در مقیاس گسترده فواصل ملکولی که به وسیله نفوذ جابجایی می گردد، در نظر گرفته می شود.

*** اختلاط میکروسکوپی:** در این اختلاط نفوذ را برای اختلاط نهایی در مقیاس ابعاد ملکولی بدست

می آوریم. در اختلاط میکروسکوپی طبیعی فرایندی بسیار آهسته در نظر گرفته می شود و این بررسی ها با آنالیز بی بعد بیان می گردد. یافته ها را با آزمایش با مقیاس بزرگ اختلاط بدست می آورند.

برای سیستم های صفی، عدد ریولدر به طور طبیعی بیش از 10 و عدد اسمیت از مرتبه 10⁵ در نظر گرفته می شود.

عبارت نفوذ مطابق رابطه زیر است:

$$\frac{D\Gamma}{D\check{t}} = \frac{1}{Re \cdot Sc} \check{\nabla}^2 \Gamma$$

در بیشتر مواقع برای هر یک از سیستم کوچک در نظر گرفته می شود. این عبارت در طول دوره اختلاط ماکروسکوپی که نفوذ و عدد اهمیت تاثیر دزارد، صرف نظر می شود. سپس برای بسیاری از اهداف مورد آزمایش می توان

آن را به صورت زیر نوشت :

$$\frac{Df}{D_t} \approx 0 \quad (Re.Sc \gg 1)$$

ما می توانیم سپس مقادیر تجربی نفوذ درست آهسته را با بیرون یابی برای سیستم جدید به کار ببریم. با بیروی از اعداد رینولدز خوبی برای اعداد اهمیت اثر آن را در فرآیند ماکروسکوپی تعیین نمی شود. تاثیر درجات غیر اختلاطی^۲ وابستگی اساسی به زمان بی بعد دارد. در مقیاس بزرگ تا تک اختلاط مقادیر ثبت شده بسیار بزرگ خواهند بود. در حالت طبیعی عملکرد در مقادیر بزرگ رینولدز (بزرگتر از ۱۰^۴) که جابجایی در مقیاس بزرگ در آن اتفاق می افتد. عبارت (t, Z, y و x) هم وابسته به عدد رینولدز و هم اندازه سیستم است.

بنابراین اعداد بسیار بزرگ درست آهسته در این بررسی ها با استفاده از هندسه های مختلف مخلوط کن ها درست می آید، برای تولید زمان اختلاط مورد نیاز t_{mix} و rate چرخش N در حالت ثابت مستقل از اندازه مخلوط کن و عدد رینولدز است :

$$N t_{mix} = K \quad (\text{هندسی}) \quad \text{یا} \quad t_{mix} = \frac{K}{N}$$

از این دو زمان اختلاط مورد نیاز مناسب است، برای هندسه تا تک درست آهسته، تعداد چرخش مورد نیاز تیغه مخلوط کن بسیار اهمیت دارد.

این یافته ها با بررسی rate حجمی سیال بی بعد Q/ND^۳ و هم ضریب اصطلاح تا تک P/ND^۵ در شرایط

ثابت درست می آید، که تنها وابسته به تا تک و تیغه مخلوط کن است. در اینجا Q جریان حجمی جت آب تولیدی به وسیله تیغه مخلوط کن و P توان مورد نیاز برای چرخش است. در این عبارات مشابه معمولاً برای

مخلوط کن با جابجایی کمتر به کار می رود، که افزایش سرعت سیال و تاثیر حوصل در درجات مخلوط را دارد، به حال

این تعیین هایی با نیست مورد استفاده قرار گیرد و برای نمونه برای اولین مرتبه در برنامه های تجربی در نظر گرفته شود. برای موارد تجربی این تعیین ها غالباً برای زمانی که عدد رینولدز به طور مناسب با اندازه

این عبارات افزایش می یابد، می باید Scale Up گردد.

ب) واکنش شیمیایی اتفاق می افتد :

برای سادگی اثرات همگنی، واکنش شیمیایی را برگشت ناپذیر و به صورت روبرو در نظر می گیریم : A+B → محصول

دوباره مافرض می کنیم که مخلول رقیق است، همچنین گرمای واکنش در حضور واکنش تولیدی اثر آن را نمی توان

در نظر گرفت، علاوه بر آن فرض می کنیم نفوذ پذیری برای ۲ مخلول برابر است. سپس ما تعریف می کنیم :

$$\Gamma_{\text{واکنش}} = \frac{C_{A_0} - (C_A - C_B)}{C_{A_0} + C_{B_0}}$$

ما برای توصیف واکنش آن را برابر و همانند غیر واکنش دهنده ها در نظر می گیریم و بدست می آوریم :

$$\left(\frac{C_{A_0} - (C_A - C_B)}{C_{A_0} + C_{B_0}} \right) = \left(\frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \right)_{\text{nonreactive}} \left(\frac{C_B}{C_{B_0}} \right)_{\text{nonreactive}}$$

از بار استر جریان وابسته به زمان را حذف کنیم، همانند رابطه صفحه قبل خواهیم داشت:

$$\left(\frac{C'_A - C'_B}{C_{A_0} + C_{B_0}} \right)_{\text{reactive}} = \left(\frac{C'_A}{C_{A_0}} \right)_{\text{nonreactive}}$$

جریان زمانی به معنی مربع کمیت سرعت راست است و برابر با t^2 می باشد که اندازه گیری آن با استفاده از نمودار زیر صورت می گیرد:

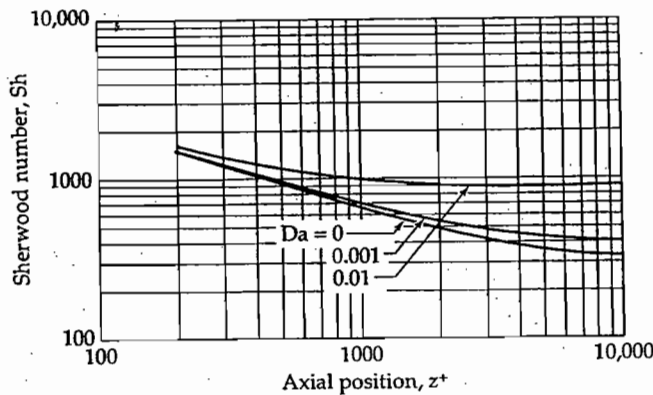


Fig. 21.4-1. Calculated Sherwood numbers, $Sh = k_c D / \mathcal{D}_{AB}$, for turbulent mass transfer from the wall of a tube, with and without homogeneous first-order chemical reaction. Results calculated at $Re = 10,000$ and $Sc = 200$, as functions of axial position $z^* = zv_*/D$ and Damkohler number $Da = k_1'' v / v_1^2$.

از اینرو ما می توانیم یک راه برای تعیین کمیت مرتبط برای سیستم واکنش دهنده را بدست بیاوریم. معادله بالا به وسیله نوسانات C_B و C_A در مساحتی که واکنش در آن اتفاق می افتد برای همان مقیاس زمان و فاصله برای مساحتی که در آن واکنش روی می دهد تعیین می کنیم. معادله رهندسی شرایط جریان و استیک واکنش کیمیایی را به صورت خصوصی در نظر می گیریم. ما در آغاز واکنش سریع داریم که مخلوط غیر قابل اختراچ و rate واکنشی که به وسیله نفوذ جزء به درون دیگری کنترل می شود. سپس در ابتدا برای اختلاط ماکرو فرایند اختلاط را انجام می دهیم که در آن نفوذ در مقیاسه با فرایند جابجایی بزرگ مقیاس که واکنش در آن صورت نمی گیرد، بسیار آهسته تر انجام می گیرد. معادله بدست آمده برای مراحل از فرایندهایی است که بدست می آید:

$$\left(\frac{C'_A}{C_A} \right)_{\text{reactive}} = \left(\frac{C'_A}{C_{A_0}} \right)_{\text{nonreactive}}$$

رابطه تعیین شده در بالا، هم چنین برای اختلاط میکرو هم به کار می رود. می توان آن را به عنوان مثال در جاهای عمومی که rate اختلاط ماکرو و میکرو کنترل کننده باشد، با سریوی از فرایندهای فعال سازی و غیر فعال سازی که منجر به تعریفی

عیناً برای مخلوطهای عتقا و ب می نمود، در نظر گرفت.

در این بررسی ها و اکتشافی سریع عتقا خشی سازی اسید و باز گاهی اوقات برای اثرپذیری مخلوط به کار می رود. برای اینکه کار خیلی ساده تر شود، از آزمایشات تجربی با اختلاط غیرباز فعالی استفاده می شود. یک امکان مناسب برای اندازه گیری راحت سیال ماکروسکوپی، به عنوان مثال از اقرایش دما و با از تغییرات رنگ استفاده می کنند. به هر حال با اندازه گیری غلظت متناوب می توان توضیحی برای طبیعت و فرایند اختلاط بدست آورده. واکنش آهسته همیشگی دارای اهمیت است و ما می توانیم در حالت های ویژه ای برای واکنش مرتبه دوم برگشت ناپذیران راه صورت

$$R_A = -K_p C_A C_B \quad \text{روبرویان کنیم}$$

و هنگامی که وابستگی به زمان داشته باشیم ما بدست می آوریم:

$$\bar{R}_A = -K_p (\bar{C}_A \bar{C}_B + \bar{C}_A' \bar{C}_B')$$

وقتی رابطه را بدست آوردیم، از اینر و غلظت متناوب محلول با رابطه Rate واکنش در هنگامی که برای تولید ساده با غلظت وابسته به زمان مورد استفاده قرار می گیرد، اقرایش می یابد. به هر حال تسخین مشکل بودن بررسی ها برای این اثرات بسیار مفید است.

ما این نکات را به وسیله تجزیه و تحلیل ساده مراتب بدست آمده در ابتدا با تعریف ثابت زمان واکنش t_A برای یکی از واکنش دهنده ها توضیح می دهیم، در اینجا برای ماده حل شونده A داریم:

$$t_A = \frac{C_{A0}}{R_A}$$

برای حدس اولیه ما می نویسیم:

$$t_A = \frac{1}{K_p C_{B0}}$$

واکنش سریع و آهسته را بسوس می توان به این صورت تعریف کرد:

$$t_{mix} \gg t_A$$

* واکنش سریع:

$$t_{mix} \ll t_A$$

* واکنش آهسته:

ما این توضیحات را بر اساس واکنش سریع داریم. برای واکنشهای آهسته اثرات آشفتگی را در نظر می گیریم. بنابراین حالت تناوبی را برای واکنشهایی که اتفاق می افتد نادیده می گیریم. اگر زمان اختلاط و واکنش برای همان مراتب بدست آمده ثابت باشد، تجزیه و تحلیل دقیق تر از بالا لازم است. این تجزیه و تحلیل برای مدل جریان آشفته گانی نیست *

نوجه ۱۰۰

پیرامون مباحث مرتبط با نفوذ می توانیم به منبع زیر مراجعه کنیم:

E.L. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid system, 2nd Edition

Cambridge University Press (1997)

۱۰۰

مثال پانزده
 نفوذ از مناطق نقطه ای در جابجایی جریان

یک جریان سیال B در جابجایی آرام (Laminar) با سرعت یکسان (Uniform) v_0 مطابق شکل زیر داریم:

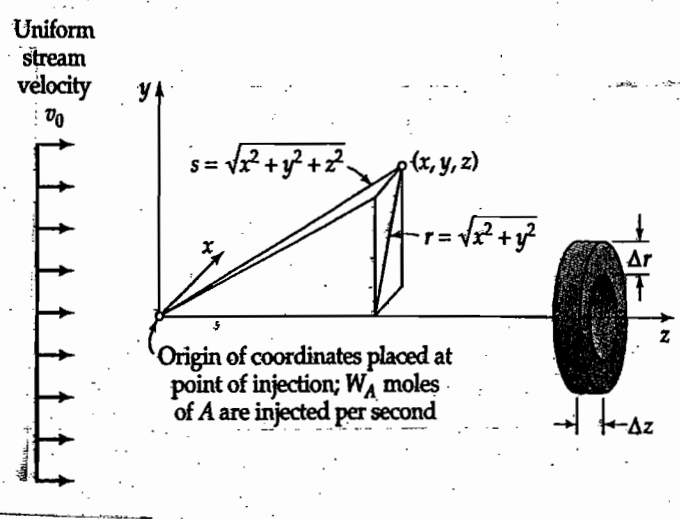


Fig. 18C.1. Diffusion of A from a point source into a stream of B that moves with a uniform velocity.

در بعضی نقاط در این جریان (آن را مبداء افتصات در نظر بگیرد). جزء A تزریق شده با rate $W_A \frac{g \text{ mol}}{s}$ است. این rate برای مقادیر کوچک تر از میانگین سرعت جری است ولی مقدار مشخصی از v_0 بدست نمی آید. جزء A متقابل به جریان پائین دست در جهت Z است و در همان زمان نفوذ هم به صورت شعوری و هم به صورت شعاعی داریم. الف) نشان دهید موازنه جرمی جریان یکنواخت (Steady State) جزء A بر روی همان قطعی شکل تعیین شده است، معنی به معادله دیفرانسیلی جرمی زیر است اگر D_{AB} را ثابت در نظر بگیریم:

$$v_0 \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right]$$

ب) نشان دهید که معادله بالا را به صورت زیر هم می توان نوشت:

$$v_0 \left(\frac{z}{s} \frac{\partial C_A}{\partial s} + \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left[\frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial C_A}{\partial s} \right) + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + \frac{z}{s} \frac{\partial^2 C_A}{\partial s \partial z} \right]$$

که در آن $s^2 = r^2 + z^2$ است.

ج) در بررسی مفصل ثابت کنید که در معادله دیفرانسیل زیر بدست می آید:

$$C_A = \frac{W_A}{4\pi r D_{AB} s} \exp \left[- \left(\frac{v_0}{2 D_{AB}} \right) (s - z) \right]$$

ج) نشان دهید علاوه بر معادله انتقالی صفحه قبل، شرایط مرزی زیر هم برای آن بدست می آید:

* شرط مرزی اول: $S = \infty \quad C_A = 0$

* شرط مرزی دوم: $S \rightarrow 0 \quad -4\pi r^2 D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial S} \rightarrow W_A$

* شرط مرزی سوم: $r=0 \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0$

متوسط فیزیکی را برای هر یک از این شرایط مرزی تعیین کنید.

د) نشان دهید که داده های $C_A(r, z)$ را برای بدست آوردن v_0 و D_{AB} می توان ترسیم کرد، هنگامی که آن را برای معلول به کار ببریم. خطوط آن دارای شیب $\frac{v_0}{2D_{AB}}$ و از تقاطع با آن D_{AB} بدست می آید.

الف) موازنه جرمی (یا مولی) را اگر بر روی المان حلقوی که در شکل صورت مسئله نشان داده شده بنویسیم، داریم:

$$\left(\rho r \Delta r N_{Az} \right) \Big|_z - \left(\rho r \Delta r N_{Az} \right) \Big|_{z+\Delta z} + \left(\rho r \Delta z r N_{Ar} \right) \Big|_r - \left(\rho r \Delta z r N_{Ar} \right) \Big|_{r+\Delta r} = 0$$

اگر رابطه فوق را بر $\rho r \Delta z \Delta r$ تقسیم کنیم و حد بعد المان حلقوی شکل را به سمت صفر میل دهیم داریم:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{(r N_{Az}) \Big|_{z+\Delta z} - (r N_{Az}) \Big|_z}{\Delta z} + \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{(r N_{Ar}) \Big|_{r+\Delta r} - (r N_{Ar}) \Big|_r}{\Delta r} = 0$$

بنابراین با استفاده از تعریف مشتق جزئی ما بدست می آوریم:

$$r \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} \right) = 0$$

و یا اینکه:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial N_{Ar}}{\partial r} \right) + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0$$

ما حالا با استفاده از توضیحاتی که برای شار مولی از معادله (D) از جدول (17.8.2) (این جدول به صورت گچی شده فسیمه جزوه شده است) به صورت صفحه بعد بدست می آید:

$$N_{Ar} = -cD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial r} + C_A v_r^* \approx -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial r}$$

$$N_{Az} = -cD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} + C_A v_{Az}^* \approx -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} + C_A v_0$$

با توضیحی که برای این حدسیات در نظر گرفتیم، ما از نفوذ جانبی در جهت r و تشخیص ارجحیت بین سرعت و سرعت مولی در این سیستم بسیار اهمیت دارد. این فرضیات برای زمانی که غلظت A در مخلوط کوچک باشد، مناسب است. هنگامی که این توضیحات را درون شماره مولی قرار بدهیم، به معادله دیگرانسیل قسمت (الف) صورت مسئله می‌رسیم.

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_z = \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)_z \left(\frac{\partial s}{\partial r} \right)_z = \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)_z \frac{r}{s}$$

$$r \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_z = \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)_z \frac{r^2}{s} = \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)_z \frac{s^2 - z^2}{s}$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_z \right] = \frac{1}{s} \left(\frac{\partial}{\partial s} \left[r \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_z \right] \right)_z =$$

$$\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial s^2} \right)_z \frac{s^2 - z^2}{s^2} + \frac{1}{s} \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)_z \frac{s^2 + z^2}{s^2}$$

هنگامی که این روابط را در معادله قسمت (الف) صورت مسئله جایگزین کنیم، به معادله بیان شده در قسمت (ب) صورت مسئله می‌رسیم.
ج) معادله زیر را در نظر می‌گیریم:

$$f(s, z) = C_A \cdot \frac{r^2 \pi D_{AB}}{W_A} = \frac{1}{s} \exp \left(-\frac{v_0}{2D_{AB}} (s-z) \right)$$

$$\equiv \frac{1}{s} \exp(-\alpha (s-z))$$

سپس تغییر متغیرهای زیر را بیان می‌کنیم:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) = \alpha f$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial s} \right) = -\frac{f}{s} - \alpha f$$

بر اساس این تغییر متغیرها داریم:

$$\frac{z}{s} \left(\frac{\partial f}{\partial s} \right) = \frac{-zf}{s^2} - \frac{z}{s} \alpha f$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) = \alpha^2 f \quad ; \quad \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial f}{\partial s} \right) = \alpha^2 f$$

$$2 \frac{z}{s} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial s \partial z} \right) = \frac{z}{s} \left(-2\alpha \frac{f}{s} - 2\alpha^2 f \right)$$

سهین اگر ما این توضیحات را درون معادله قسمت (ب) جایگزین کنیم و به رابطه قسمت (ج) می‌رسیم.

(د) شرط مرزی اول به طور مشخص بدست می‌آید. در بررسی شرط مرزی دوم، ما ابتدا دینفرانسیل زیر را حساب می‌کنیم:

$$\frac{\partial C_A}{\partial s} = \frac{W_A}{4\pi D_{AB}} \left(\frac{-1}{s^2} e^{-\alpha(s-z)} - \frac{\alpha}{s} e^{-\alpha(s-z)} \right)$$

سهین:

$$-4\pi s^2 D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial s} = W_A e^{-\alpha(s-z)} (1 - \alpha s)$$

هنگامی که s را صفر در نظر بگیریم (برای دیواره $z=0$ می‌رود) سمت راست معادله بالا W_A می‌شود و از این روش شرط مرزی دوم بدست می‌آید.

در بررسی شرط مرزی سوم ما معادلات مشتق را با توجه به r در نظر می‌گیریم:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_z = \left(\frac{\partial C_A}{\partial s} \right)_z \frac{r}{s} = \frac{W_A}{4\pi D_{AB}} e^{-\alpha(s-z)} (1 - \alpha s) \frac{r}{s}$$

که در این رابطه ما داریم:

$$s = \sqrt{r^2 + z^2}$$

هنگامی که $z \rightarrow 0$ ، s به سمت z می‌رود و شرط مرزی نوع سوم بدست می‌آید.

بدین ترتیب مفاهیم شرایط مرزی به صورت‌های زیر است:

شرط مرزی اول ← غلظت A در سطح کره از فاصله بینهایت تا نقطه برخورد که باید صفر باشد

(زمانی که A در تمام جهات نفوذ می‌کند)

شرط مرزی دوم ← در این حالت W_A rate برخورد به A است.

شرط مرزی سوم ← ماکزیم غلظت در جهت z است.

د) برای تعیین نفوذ پذیری با توجه به رابطه قسمت ب) صورت مساله عبارتست از:

$$\ln(C_{A,S}) = \ln\left(\frac{W_A}{4\pi z D_{AB}}\right) - \left(\frac{v_0}{2D_{AB}}\right)(S-z)$$

بنابراین اگر $C_{A,S}$ را بر اساس $(S-z)$ بر روی کاغذ لگاریتمی رسم کنیم، شیب آن به صورت
 $-\left(\frac{v_0}{2D_{AB}}\right)$ رو برو در می آید:

$$\frac{W_A}{4\pi z D_{AB}}$$

و ارتفاع آن به رابطه زیر می رسم:

مثال استاندارد تعیین نفوذ Eddy

با توجه به مثال قبل (مثال پانزده) ما یک سری فرمول برای پروفایل غلظت در نفوذ به نقاط سطحی در جابجایی جریان در نظر گرفته بودیم. در جریان با آشفتگی بالا و با توجه به معادله زیر:

$$v_0 \left(z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left[\frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial C_A}{\partial s} \right) + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + 2 \frac{z}{s} \frac{\partial^2 C_A}{\partial s \partial z} \right]$$

می توانیم با جاگذاری D_{AB} برای eddy به جای $D_{AB}^{(t)}$ نفوذ پذیری آن را تصحیح کنیم. این معادله بدست آمده برای تعیین نفوذ پذیری eddy بسیار مناسب است. rate جریان مولی برای دی اکسید کربن $\frac{1}{1000}$ هوا است.

الف) نشان دهید اگر $\ln C_A$ را بر اساس $(S-z)$ رسم کنیم شیب آن به صورت $-\frac{v_0}{2} D_{AB}^{(t)}$ می شود.
 ب) با استفاده از داده های نفوذ پذیری CO_2 برای نقاط مختلف در جریان آشفتنه هوا که در شکل زیر نشان داده شده است:

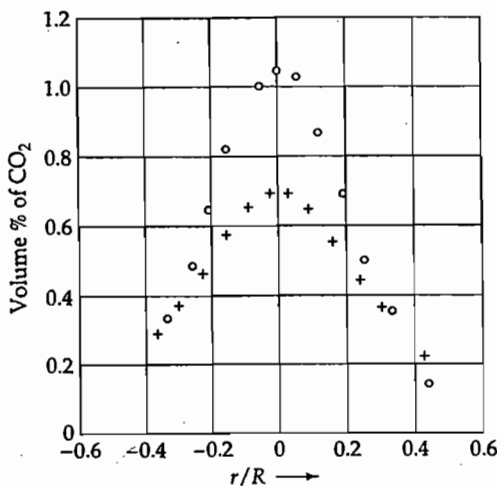


Fig. 21A.1. Concentration traverse data for CO_2 injected into a turbulent air stream with $Re = 119,000$ in a tube of diameter 15.24 cm. The circles are concentrations at a distance $z = 112.5$ cm from the injection point, and the crosses are concentrations at $z = 152.7$ cm. [Experimental data are taken from W. L. Towle and T. K. Sherwood, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 457-462 (1939).]

$D_{AB}(t)$ را در شرایط زیر بدست بیاورید:

* قطر لوله $\leftarrow 15.24 \text{ cm}$ ؛ $V_0 = 1512 \text{ cm/s}$

ج) مقادیر $D_{AB}(t)$ را با نفوذ مولی D_{AB} برای سیستم CO_2 -هوا مقایسه کنید.

حاج

الف) با توجه به رابطه ای که در قسمت (ج) مساله قبل (مثال پانزده) بدست آمد:

$$C_A = \frac{W_A}{F_{T,AB} S} \exp \left[- \left(\frac{V_0}{2 D_{AB}} \right) (S-z) \right]$$

اگر از دو طرف \ln بگیریم، داریم:

$$\ln(S C_A) = \ln \left(\frac{W_A}{F_{T,AB} S} \right) - \left(\frac{V_0}{2 D_{AB}} \right) (S-z)$$

از این دو ما داریم:

$$\ln C_A \propto (S-z)$$

در این رابطه ضریب $(S-z)$ که همان شیب است، عبارت می شود از:

$$\frac{-V_0}{2 D_{AB}(t)}$$

ب) ما فرض نموده بودیم که:

$$W_{\text{CO}_2} = 0.001 \cdot W_{\text{H}_2\text{O}}$$

در ابتدا بررسی رفتار در $z=0$ و این نکته:

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}_2\text{O}} V \left(\frac{\pi D}{4} \right)^2$$

بنابراین جزء حجمی (جزء مولی معادل) برای دی اکسید کربن عبارتست از:

$$\phi_{\text{CO}_2} = \frac{1}{16} \times \frac{V_0 D^2}{2 K_{A\text{CO}_2}} \times 0.001$$

$K_{A\text{CO}_2}$ تاثیر نفوذ پذیری دی اکسید کربن در هوا است.

ج) در اینجا ما قانون گاز ایده آل را برای آن در نظر می گیریم. ما باید جزء حجمی که در اینجا 0.015

و 0.007 برای فواصل 112.5 cm و 157.2 cm است در نظر می گیریم. اگر معادله

قسمت (ب) را برای تاثیر نفوذ پذیری (قسمت (ب) مثال پانزده) حل کنیم، بدست می آوریم:

$$K_{A\text{-CO}_2} = 18.6 \text{ و } 21.9 \text{ cm}^2/\text{s}$$

پروفایل سرعت برای توزیع طول اختلاط

مثال
هفده

الف) ابتدا با در نظر گرفتن معادله زیر:

رابطه جریان یکنواخت درون لوله

$$0 = \frac{P_0 - P_L}{L} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \bar{v}_{rz})$$

و نشان دهید برای انتقال حالت یکنواخت، در جریان آشفته، فاکتور درون لوله رابطه زیر حاصل می‌گردد:

$$\frac{\bar{v}_{rz}}{\bar{v}_0} = \frac{r}{R} = 1 - \frac{y}{R}$$

ب) سپس با توجه به اینکه:

$$\bar{v}_{rz} = \bar{v}_{rz}(v) + \bar{v}_{rz}(t)$$

که $\bar{v}_{rz}(v)$ از مختصات استوانه‌ای مطابق رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\bar{v}_{xx}(v) = -\nu \frac{\partial^2 \bar{v}_x}{\partial x^2} \quad ; \quad \bar{v}_{xy}(v) = -\mu \left(\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} \right)$$

همچنین برای بدست آوردن $\bar{v}_{rz}(t)$ از رابطه زیر حساب می‌کنیم:

$$\bar{v}_{rz}(t) = -\rho L^2 \left| \frac{d\bar{v}_z}{dr} \right| \frac{d\bar{v}_z}{dr} = +\rho (k_1 y)^2 \left(\frac{d\bar{v}_z}{dy} \right)^2$$

نشان دهید با توجه به روابط بیان شده، معادله قسمت الف) صورت مساله به صورت زیر در می‌آید:

$$\rho L^2 \left(\frac{d\bar{v}_z}{dy} \right)^2 + \mu \left(\frac{d\bar{v}_z}{dy} \right) = \tau_0 \left(1 - \frac{y}{R} \right) \quad 0 \leq y \leq R$$

ج) با توجه به معادله زیر:

$$(L^+)^2 \left(\frac{dV^+}{dy^+} \right)^2 + \frac{dV^+}{dy^+} = 1 - \frac{y^+}{R^+} \quad 0 \leq y^+ \leq R^+$$

در این رابطه متغیرهای بی بعد زیر را داریم:

$$V^+ = \frac{\bar{v}_z}{V^*} \quad ; \quad y^+ = \frac{y V^*}{V} \quad ; \quad V^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$$

با استفاده از معادله قسمت ب) صورت مساله و با در نظر گرفتن نمادهای بی بعد در این مساله تعیین کنید:

حل

الف) برای جریان آشفته یکنواخت درون لوله با توجه به معادله زیر:

جریان یکنواخت درون لوله

$$0 = \frac{P_0 - P_L}{L} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \bar{v}_{rz})$$

مادست می آوریم :

$$\frac{d}{dt} (r \bar{c}_{rz}) = \frac{r(P_0 - P_L)}{L}$$

و با توجه به اینکه ما داریم :

$$\bar{c} = \bar{c}(y) + \bar{c}(t)$$

اگر انتگرال گیری کنیم، خواهیم داشت :

$$r \bar{c}_{rz} = \frac{r^2}{\nu} \left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right) + C_0$$

که اگر ثابت انتگرالی C_0 را صفر در نظر بگیریم، دیگر جمله r را در $r=0$ نادیده می گیریم. بنابراین :

$$\bar{c}_{rz} = \frac{r}{\nu} \frac{(P_0 - P_L)}{L}$$

و تنش برشی دیواره عبارتست از :

$$\tau_0 = \frac{R}{\nu} \frac{(P_0 - P_L)}{L}$$

با ترکیب دو معادله اخیر ما بدست می آوریم :

$$\bar{c}_{rz} = \tau_0 \frac{r}{R} = \tau_0 \frac{R-y}{R} = \tau_0 \left(1 - \frac{y}{R} \right) \quad 0 \leq y \leq R$$

(ب) اگر توزیع شار موعنتوم را در آن قرار بدهیم، داریم :

$$\bar{c}_{rz}^{(v)} = \mu \frac{d\bar{v}_z}{dy}$$

و برای مدل طول اختلاط داریم :

$$\bar{c}_{rz}^{(t)} = \rho L^2 \left(\frac{d\bar{v}_z}{dy} \right)^2$$

با توجه به نتیجه قسمت (الف) ما معادله دیفرانسیل زیر را بدست می آوریم :

$$\rho L^2 \left(\frac{d\bar{v}_z}{dy} \right)^2 + \mu \frac{d\bar{v}_z}{dy} = \tau_0 \left(1 - \frac{y}{R} \right) \quad 0 \leq y \leq R$$

برای توزیع سرعت یکنواخت زمانی $\bar{v}_z(t)$ بدست می آید.

(ج) اگر در معادله قسمت (ب) صورت مساله مقادیر ν بعد از ν را قرار دهیم :

$$\nu^* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \quad ; \quad \bar{v}_z = \nu^* v^+ \quad ; \quad y = \frac{\nu}{\nu^*} y^+$$

$$L = \frac{\nu L^+}{\nu^*}$$

مثال هجده
Ultra سانتریفوژ پروتئین

بروفاصل غلظت حالت یکنواخت هنگامی که محلول معین را در میدان سانتریفوژی ۵۰,۰۰۰ برابر نیروی گرانشی قرار می‌گیرد را بدست آورید :

* فرضیات مساله :

← طول سلول = $C_m = 0.1$

← وزن خلکولی البومین = ۴۵,۰۰۰

← دانسیته معین البومین در محلول : $\frac{M_A}{V_A} = 1.34 \text{ gr/cm}^3$

← جزء مولی البومین در (Z=۰) : $x_{A_0} = 5 \times 10^{-6}$

← دانسیته معین آب در محلول : 1 gr/cm^3

← دما = 25°F

(حل)

اگر x_B بسیار نزدیک و معادل x_{B_0} باشد و دو طرف معادله زیر را :

$$\left(\frac{x_A}{x_{A_0}}\right)^{\bar{V}_B} \left(\frac{x_{B_0}}{x_B}\right)^{\bar{V}_A} = \exp \left[(M_B \bar{V}_A - M_A \bar{V}_B) \left(\frac{g \Omega Z}{RT} \right) \right] *$$

راه توان $\frac{1}{\bar{V}_B}$ برسانیم ، ما بدست می‌آوریم :

$$\frac{x_A}{x_{A_0}} = \exp \left[\left(\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} M_B - M_A \right) \frac{g \Omega Z}{RT} \right]$$

که مقدار کمی این معادله در مساله عبارتست از :

$$M_A = 45,000 \frac{\text{gr}}{\text{gr mol}}$$

$$g \Omega = (50,000)(980/225) = 2.19 \times 10^7 \text{ cm/s}$$

$$T = 25^\circ\text{F} = 297^\circ\text{K}$$

$$R = 1.314 \times 10^7 \frac{\text{gr} \cdot \text{cm}^2}{\text{gr mol} \cdot \text{K}}$$

$$\frac{M_B}{\bar{V}_B} = 1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

$$g \bar{V}_A = \frac{M_A}{(M_A/\bar{V}_A)} = \frac{45,000}{1.34} = 33,582 \text{ cm}^3/\text{gr mol}$$

اگر معادله کمی را درون معادله $\frac{x_A}{x_{A_0}}$ قرار بدهیم داریم :

$$\frac{x_A}{x_{A_0}} = \exp \left[\left((33,582)(1) - 45,000 \right) \frac{(2.19 \times 10^7) Z}{(1.314 \times 10^7)(297)} \right] = e^{-22.7 Z}$$

که واحد Z سانتی متر است .

تأخوری نتایج صحیحی از محاسبات برای تغییرهای χ_B تعیین می شود. سپس با توجه به معادله * اگر طرف را به توان $\frac{1}{\sqrt{B}}$ برسانیم، (بدون تعیین زدن) داریم:

$$\frac{\chi_A}{\chi_{A_0}} = \left(\frac{1 - \chi_A}{1 - \chi_{A_0}} \right)^{\sqrt{V_A/V_B}} \exp \left[\left(\frac{\sqrt{V_A}}{\sqrt{V_B}} M_B - M_A \right) \frac{g \Omega Z}{RT} \right]$$

این اختلاف برای محلول مذکور تنها به وسیله ضریب اول سمت راست درست می آید. برای حالت Z در دو محلول ۰/۹۳٪ برای این حالت درست می آید.

مثال نوزده دفع Donnan

غشاء اسید سولفوریک به وسیله Scattergood با پیروی از تعادل ترکیبات درونی در محلول ۰/۱ N نمک طعام (NaCl) قرار داشته باشد، داریم:

* پلیمر اسید سولفوریک آبی: $C_{X^-} = 1/0.3 \frac{g \text{ اکی والان}}{lit}$

* آب: $C_w = 13.2 \frac{g \text{ اکی والان}}{lit}$

* یون کلرید: $C_{Cl^-} = 0.001 \frac{g \text{ اکی والان}}{lit}$

* یون سدیم: $C_{Na^+} = 1/0.31 \frac{g \text{ اکی والان}}{lit}$

ثابت توزیع کلرید سدیم را حساب کنید:

$$K_D = \frac{(\chi_{Na^+} \chi_{Cl^-})_{\text{درونی}}}{(\chi_{Na^+} \chi_{Cl^-})_{\text{خارجی}}}$$

باید توجه داشت که غلظت آب درون محلول $\frac{g \cdot mol}{lit}$ ۵۵/۵ است.

حل

جزء مولی نمک ورودی عبارت است از:

$$\chi_{NaCl} = \chi_{Na^+} = \chi_{Cl^-} = 0.0018$$

غلظت مولی درونی هم عبارتست از:

$$C_{NaR} = 1/0.3 \frac{g \text{ اکی والان}}{lit} \quad ; \quad C_{NaCl} = 0.001 \frac{g \text{ اکی والان}}{lit} \quad ; \quad C_w = 13.2 \frac{g \text{ اکی والان}}{lit}$$

سپس با توجه به غلظت یونی زیر:

$$C_{\text{مجموع}} = 14.32$$

مثال

بسیار
یک

غیر قابل
صورت گ

پروتئین

50 Kilodalton

۱,۳

آیا جدا

حل

باتوجه

بجای

سرعت

در ابتدا

سپس

بنابراین جزء مولی هر یون عبارتست از:

$$Na^+ = \frac{C_{Na^+}}{C_{مجموع}} = \frac{1/0^3}{14,23} = 0/072$$

$$Cl^- = \frac{C_{Cl^-}}{C_{مجموع}} = \frac{0/01}{14,23} = 0/0007027$$

بنابراین ثابت توزیع به صورت زیر بدست می آید:

$$K_D = \frac{(0/0018)^2}{[(0/0007027)(0/0724)]} = 0/064$$

مثال
بسیار
۱ جزء هیدرودینامیکی برای پروتئین

نشان دهید با توجه به نتایج مثال سه (صفحه ۴۹ جزوه) پروتئین بدست آید برای اجزاء هیدرودینامیکی کوچک بیان می شود.

حل

اگر در مثال ۳، ما می توانیم از ساده سازی معادلات زیر استفاده کنیم:

گرادیان فشار حلال
زاویه ای ultra سا

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \rho \frac{v_{\theta}^2}{r} = \rho \Omega^2 r$$

فرایند تجمع پروتئین
محلول بسیار رقیق

$$\phi_p = C_p \bar{V}_p = \alpha_p C \bar{V}_p \approx \alpha_p \frac{\bar{V}_p}{\bar{V}_w} = \alpha_p \frac{M_p}{M_w} \frac{\bar{V}_p}{\bar{V}_w}$$

$$\omega_p = \frac{\rho_p}{\rho} = \frac{C_p M_p}{C M} = \alpha_p \frac{M_p}{(\alpha_p M_p + \alpha_w M_w)} \approx \alpha_p \frac{M_p}{M_w}$$

ما می توانیم برای سرعت جابجایی در شرایط عملیاتی بکنواخت (Steady State) زیر در نظر می گیریم:

$$g = - \left(\bar{V}_p - \frac{\omega_p}{C_p} \right) (\rho_w \Omega^2 r) \frac{1}{RT} \left(\frac{KT}{6 \pi \eta_w R_p f_p} \right)$$

اگر حالا ما برای محلولهای بسیار رقیق که ثابت الکترونیته نزدیک به یک دارد، ما می توانیم D_{pw} را با استفاده از رابطه زیر برای نفوذ پذیری:

$$D_{pw} = \frac{KT}{6 \pi \eta_w R_p f_p}$$

سپس می توانیم سرعت جابجایی را به ازای واحد سلولی بدست آورد. ما مقدار سه جابجایی را 0.0122 و 0.000104 در نظر می گیریم و از نفوذ در عبور سلول و سلولهای درهم صرف نظر کردیم. شکل در نظر گرفته شده ثانویه متناسب به شرایط محیطی است.

و برای گرا

سپس سر

مثال
انحراف از حالت خنثی

با پیروی از Newman، انحراف از حالت خنثی در ناحیه ساکن از رابطه زیر بدست می آید:

سپس ما بر

روبرویان

و عدد آرد

و ما بدست

$$\phi_2 - \phi_1 = \left(\frac{RT}{F} \right) \left[\frac{D_{mw} - D_{xw}}{D_{mw} + D_{xw}} \right] \cdot \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right)$$

ابتدا اگر ادیان میدان الکتریکی $\frac{d^2\phi}{dz^2}$ را حساب کنید. z فاصله اندازه گیری شده از منفی تا مثبت z است. فرض می گیریم که غلظت نمک بر اساس $\frac{g \text{ mol}}{\text{lit}}$ به صورت زیر بدست می آید:

$$C_s = 1 - 0.9 \frac{z}{L}$$

که برای حل

که در آن L طول ناحیه ساکن است. این نتایج را اگر در ناحیه Poisson قرار

$$\nabla^2 \phi = \frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^N z_i C_i$$

داریم:

ما برای

در اینجا ϵ ثابت دی الکتریک است و مقدار $\frac{F}{\epsilon}$ عبارتست از:

$$\frac{F}{\epsilon} = 1.392 \times 10^{16} \frac{\text{cm} \cdot \text{ولت}}{\text{گرم اولان}} \quad \epsilon = 78.5$$

و جرم به

برای این مساله مجموع اثرات $(C_+ - C_-)$ را حساب کنید.

حل

در ابتدا ما می نویسیم:

که (P) قرار می د

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{d\phi}{dC_s} \cdot \frac{dC_s}{dz} = - \left(\frac{RT}{F} \right) \left[\frac{D_{mw} - D_{xw}}{D_{mw} + D_{xw}} \right] \left(\frac{1}{C_s} \right) \frac{dC_s}{dz}$$

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \left(\frac{RT}{F} \right) \left[\frac{D_{mw} - D_{xw}}{D_{mw} + D_{xw}} \right] \left(\frac{1}{C_s^2} \right) \left(\frac{dC_s}{dz} \right)^2$$

$$\left(\frac{RT}{F}\right) \left[\frac{D_{mw} - D_{xw}}{D_{mw} + D_{xw}} \right] = 25,692 \text{ mV} \times 0,2875 = 7,3878 \text{ mV}$$

که به طور کلی ما در نظر می‌گیریم:

$$\left(\frac{dC_s}{dz}\right)^2 = \frac{0,11 \left(\frac{\text{eqts}}{\text{lit}}\right)^2}{L^2}$$

$$C_s^2 = \left[1 - 0,9 \left(\frac{z}{L}\right) \right]^2 \left(\frac{\text{eqts}}{\text{lit}}\right)^2$$

در ادامه برای سیستم خودمان داریم:

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = 7,3878 \text{ mV} \left(\frac{0,11}{L^2}\right) \left(1 - 0,9 \frac{z}{L}\right)^2$$

و یا برای مرکز ناحیه سلولن داریم:

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = 1,788 \frac{\text{mV}}{L^2}$$

$$C_+ - C_- = \frac{(1,788 \times 10^{-3} \text{ V}) \left(\frac{1}{L^2}\right)}{1,392 \times 10^6 \left(\frac{\text{V} \cdot \text{cm}}{\text{eqts}}\right)} = 1,28 \times 10^{-18} \frac{\text{eqts}}{L^2 \text{cm}}$$

با توجه به عدد بسیار کوچکی که در نظر گرفته شده، اما برای غشاء نازک بسیار اهمیت است.

* آنالیز ابعادی و تناسب دینامیکی:

در تئوری‌های مطرح شده برای انتقال جرم، اصولاً روابط انتقال جرم و موازنه روابط پیچیده است. یکی از کارهای مورد استفاده ساده سازی روابط است.

یکی از روشهای ساده سازی، روش مقیاس یکنواخت است. برای این روش فرضیات زیر را انجام می‌دهیم:

- ① از تغییرات نسبت به زمان صرف نظر می‌کنیم.
- ② معادلات را یک بعدی یا دو بعدی در نظر می‌گیریم. عملاً در استوانه اگر قطر نسبت به طول کوچکتر از ۱۰ باشد ($\frac{D}{L} < 10$) می‌توان از تغییرات طولی صرف نظر کرد.
- ③ محدوده مورد بررسی مسائل را متقارن در نظر می‌گیریم. بدین ترتیب که نصف محدوده را در نظر می‌گیریم و نصف دیگر با استفاده از تصویر آینه‌ای حل می‌کنیم. در مسائل با حل عددی کاربرد فراوان دارد.

④ خواص را ثابت در نظر می گیریم. مثلاً دانسیته، چگالی، ضریب نفوذ D و C_p و ... را ثابت در نظر می گیریم.

⑤ مسائلی را که مورد بررسی قرار می دهیم آنها را خطی می کنیم. مثلاً در جابجایی هوا، هوای گرم دارای دانسیته متفاوت با هوای سرد است. بنابراین می توان نوشت:

$$\rho = \rho_R \left[1 + \underbrace{a \Delta T}_{\text{تغییرات دما}} + \underbrace{b \Delta C}_{\text{تغییرات}} \right]$$

⑥ مسائل را در راستای متضلف به صورت یک پارچه در نظر می گیریم.

⑦ مسائل را مقیاس بندی یا آنالیز مرتبه بزرگی می کنیم.

در عملیات ساده سازی، نسبت به همدیگر متغیرها از ارزش آنها صرف نظر می کنیم. در این روش مقیاسی انتخاب می کنیم که بعضی از مقادیر با دیگری قابل صرف نظر کردن باشد. در این روش اقدام به بی بعد کردن روابط می کنیم. به عنوان مثال در معادله پیوستگی:

$$0 = -\frac{\partial C_A}{\partial t} - v \cdot \nabla C_A + D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A$$

کاری که ما در اینجا می کنیم این است که تک تک جملات را مشخص می کنیم:

	rate تغییرات	rate جابجایی	نفوذ	واکنش شیمیایی	شرایط مرزی
معادله	$-\frac{\partial C_A}{\partial t}$	$-v \cdot \nabla C_A$	$D_{AB} \nabla^2 C_A$	R_A	$K_L \frac{\Delta C}{L}$
نسبه بعد	$\frac{C}{t}$	$\frac{vC}{L}$	$\frac{D_{AB} \cdot C}{L^2}$	R	$\frac{K_L C}{L}$
	①	②	③	④	⑤

در جدول بالا، رابطه پیوستگی دارای جملات هم بعد است که در آن تئوری فیلم حاکم است. در ردیف دوم هم بعد آن را در نظر می گیریم.

از آنجایی که جملات رابطه پیوستگی هم بعد هستند، اگر هر کدام از دو جملات را بر هم تقسیم کنیم مقیاسی که برای آن درست می آید، می توانیم بر اساس آن ساده سازی را انجام بدهیم. در صفحه بعدی به عنوان مثال چند تقسیم بندی از جملات جدول بالا انجام شده است:

$$\frac{\textcircled{5}}{\textcircled{3}} = \frac{\frac{K_L C}{L}}{D_{AB} C L^2} \xrightarrow{\text{ساده سازی}} Sh = \frac{K_L \cdot L}{D_{AB}}$$

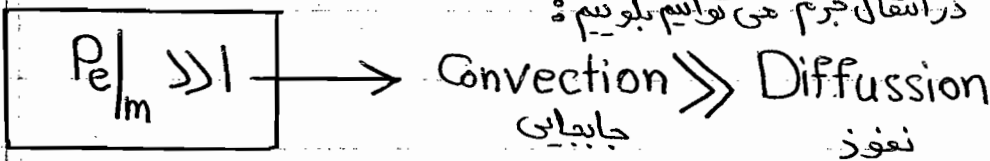
پس با توجه به عدد پی که حاصل شده می توان بانه کاربردن عدد شروود از جملات $\textcircled{5}$ و $\textcircled{3}$ صرف نظر کرده.

$$\frac{\textcircled{2}}{\textcircled{3}} = \frac{\frac{V C}{L}}{D_{AB} C L^2} \xrightarrow{\text{ساده سازی}} \frac{V L}{D_{AB}} = Pe \quad \text{عدد پکلت}$$

رابطه ای که در بالا بدست آمد را به صورت زیر می توان بیان کرد:

$$\frac{V L}{D_{AB}} = \frac{V \cdot L}{\nu} \times \frac{\nu}{D_{AB}} \xrightarrow{\hspace{10em}} Pe_m = Re \cdot Sc$$

بر اساس عدد Pe در انتقال جرم می توانیم بگوئیم:



$$\frac{\textcircled{3}}{\textcircled{1}} = \frac{\frac{D_{AB} \cdot C}{L^2}}{C/t} \xrightarrow{\text{پس از ساده سازی}} \frac{D_{AB} \cdot t}{L^2} = Fo_m \quad \text{عدد فوریه}$$

در این رابطه برای عدد فوریه می توانیم بگوئیم:

$$Fo = \frac{\text{زمان حالت پایا}}{\text{زمان کل سیستم}} \quad \text{عدد فوریه}$$

زمانی که عدد فوریه کم باشد، حالت ناپایا یا سریع تمام می شود و سیستم به حالت پایا یا *Steady State* می رسد. بنابراین برای هر معادله دیگری می توانیم این کار را انجام دهیم. مثل همین کار برای تمام پدیده های انتقال و تک تک اعداد پی بعد که دارای ارزش و بعدی است می توانیم تکرار کنیم.

به دلیل اهمیت زیادی که آنالیز اجزای و تسانه دینامیکی دارد، فصل پنجم کتاب تست کارشناسی ارشد مکانیک سیالات، نوشته دکتر محمد سعید پورگیری (پوران ترویس) به صورت کپی شده در بخش ضمیمه جزوه قرار گرفته است.

نوع

* تئوری رسوخ (Penetration) :

تئوری رسوخ اولین بار توسط Higbe ارائه شد. اولین تفاوت بین تئوری رسوخ و فیلم که توسط Whitman ارائه شد، این است که فیلم ساکن است ولی در تئوری رسوخ این فرض نفی گردید. در این تئوری فرض شد که المان های کوچک از توده سیال به فصل مشترک سیال می آید و برای مدتی در آنجا باقی می ماند و بعد المان دیگری می آید و همینطور ادامه می یابد تا انتقال جرم صورت گیرد. از تماس این المان ها با فاز توده، انتقال جرم به وجود می آید. غلظت A که به سطح فصل مشترک می رسد، C_L است. فرض هم بر این است که جذب گاز A درون مایع صورت می گیرد. مکانیزم جذب، مکانیزم نفوذ مولکولی است. مدت زمانی که برای جذب و انتقال جرم برای تمام مواد ثابت است. زمان تماس کوتاه است و فرایند گذراست و این هم تفاوت دیگری است که تئوری رسوخ با تئوری فیلم دارد. چون تئوری فیلم در حالت یکپوخت (Steady State) برقرار بود. قبل از رسیدن به حالت پایا المان سیال، مقدار گاز جذب شده را انتقال می دهد. چون واکنش داریم و انتقال جرم هم یک بعدی است، بنابراین معادله انتقال جرم به صورت زیر است :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

محیط شبه بی نهایت در نظر می گیریم که در آن شرایط مرزی زیر حاکم است :

* شرط اولیه : برای تمام x ها $t=0 \rightarrow C=C_L$

* شرط مرزی اول : $0 < t < \infty$ $x=0 \rightarrow C=C_0$

Ⓐ زمان اقامت برای هر جزء است.

* شرط مرزی دوم : $x \rightarrow \infty \Rightarrow C=C_L$

معنی فیزیکی شرط مرزی دوم این است که المان مورد نظر ما آنقدر کوتاه است که به انتقانی رسد و آن را در حالت گذرا در نظر می گیریم. اگر آن را حل کنیم خواهیم داشت :

$$C - C_L = (C_0 - C_L) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}} \right) \right)$$

در این رابطه طبق تعریف برای تابع خطا (erf) و مشتق خطا داریم :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$$

تابع خطا

$$\frac{d \operatorname{erf}(x)}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$$

مشتق تابع خطا

برای بدست آوردن جواب معادله گرادیان غلظت، می توان معادله را به روشهای استفاده از سری و همچنین Combination (ترکیب معادله) حل کرد

اگر بخواهیم شار مولی را بدست آوریم:

$$N(t) = D \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0}$$

باتوجه به رابطه بدست آمده در صفحه قبل داریم:

$$N(t) = (C_0 - C_L) \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

مقدار متوسط شار با توجه به قضیه مقدارمیان داریم:

$$\bar{f}(x) = \frac{\int_a^b f(x) dx}{\int_a^b dx}$$
قضیه مقدارمیان

اگر از رابطه متوسط گیری کنیم، داریم:

$$\bar{N} = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} N(t) dt = \sqrt{\frac{4D}{\pi\theta}} (C_0 - C_L)$$
 از طرفی برای شار متوسط داریم:

$$\bar{N} = K_L \cdot \Delta C$$
 بنابراین K_L عبارتست از:

تئوری رسوخ $K_L = \sqrt{\frac{4D}{\pi\theta}}$ میانگین

$$K_L = \frac{D}{\delta}$$
 میانگین

در گذشته برای تئوری فیلم بیان کرده بودیم:

- در تئوری فیلم پارامترهای زیر را داشتیم:
 - * D : تابع خاصیت فیزیکی
 - * δ : تابع خاصیت هیدرودینامیکی
 - * θ : تابع خاصیت دینامیکی
- به عبارت دیگر داریم:

$K \propto D^{1/2}$ ← تئوری رسوخ:

$K \propto D$ ← تئوری فیلم:

هرچه اغتشاش و یا سرعت در هم شدگی سیال (Turbolance) بیشتر باشد، θ کوچکتر می‌گردد. مشکل دیگر این است که θ مستقیم بدست نمی‌آید و باید آن را از یک پوسته آویزیم.

*** تئوری تجدید سطح :**

این تئوری توسط Danckwerts ارائه گردید که بر اساس معادلات خود Higbe است. با این تفاوت که زمان تماس را که برای متغیرها یکسان بود را متغیر در نظر می‌گرفت. بنابراین توزیع سن را برای ایمان‌ها در نظر می‌گیریم و برای آن تابع توزیع سن $\varphi(t)$ تعریف می‌کنیم. در این رابطه داریم :

$$\varphi(t) = S e^{-St}$$

S : سرعت تجدید سطح

دقیقاً تفاوت Higbe مثل راکتور PFR ایده‌آل و مدل Danckwerts مثل راکتور Plug غیر ایده‌آل در نظر می‌گیریم. در تئوری Higbe $0 < t < \theta$ است و در تئوری Danckwerts $0 < t < \infty$ است. تا این معادلات در دامنه وسیع‌تری به عبارت دیگر برای کل محدوده زمانی جواب مناسب است. با توجه به اینکه تابع توزیع سن داریم، رابطه شماره صورت زیر درمی‌آید :

$$N = \int_0^{\infty} N(t) \cdot \varphi(t) dt$$

که معادل رابطه زیر در مباحث طراحی راکتور است :

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\infty} (1 - \alpha_A) E dt$$

با توجه به $N(t)$ که در گذشته بیان کرده بودیم، رابطه شماره صورت زیر درمی‌آید :

$$N = \int_0^{\infty} S e^{-St} (C_0 - C_L) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt$$

$$N = (C_0 - C_L) \left(\frac{D}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[S^{\frac{1}{2}} \sqrt{\pi}\right]$$

$$N = (C_0 - C_L) \sqrt{DS} = K_L \cdot \Delta C$$

بنابراین رابطه‌ای که بدست آمده است، عبارتست از :

$$K_L = \sqrt{DS}$$

با توجه به رابطه K_L می‌توانیم دانست :

$$K \propto D^{\frac{1}{2}} \leftarrow \text{خاصیت فیزیکی}$$

$$K \propto S^{\frac{1}{2}} \leftarrow \text{سرعت تجدید سطح}$$

مطابق این رابطه، هرچه S بیشتر باشد، k هم بیشتر می شود. به عبارت دیگر:

$$S \propto \frac{1}{\theta}$$

* مدل ترکیبی (تئوری های فیلمی، تجدید سطح و رسوخ):

این تئوری توسط Marchello, Toor و Dolobin ارائه شده است. این تئوری ترکیبی از تئوری های فیلمی، تجدید سطح و رسوخ است. در این تئوری فرضیات زیر را انجام می دهیم:

فرض اول ← کل انتقال جرم در لایه زیرین آرام Laminar صورت می گیرد. به عبارت دیگر ضخامت معین از طول به اندازه x_b در نظر گرفته می شود، که ضخامت موثر است. در آن لایه انتقال جرم صورت می گیرد و فراتر از این لایه تغییرات غلظت نداریم.

فرض دوم ← در بررسی المانهای انتقال جرم، سه نوع المان انتقال جرم داریم:

نوع اول (المان جوان

نوع دوم (المان پیر

نوع سوم (المان میان سال (ترکیبی از المان جوان و پیر)

فرض سوم ← المان های پیر از تئوری فیلم پیروی می کنند. المان های جوان هم

مرتب تغییر می کنند و رفتارهای گزاردارند و از مدل رسوخ و یا تجدید سطح پیروی می کنند. نسل سوم که ترکیبی میان سال دارند، ترکیبی از تئوری تجدید سطح، فیلم و رسوخ است.

فرض چهارم ← انتقال جرم نابادیدار است.

در این مدل معادله ما همان معادله گرادیان غلظت است و فقط شرایط مرزی تغییر پیدا کرده است.

معادله دیفرانسیل عبارتست از:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

شرایط مرزی این معادله نیز عبارتست از:

* شرط اولیه: برای تمام x ها $C_A = C_{AL}$ $t=0$

* شرط مرزی اول: $C_A = C_{A_0}$ $x=0$

* شرط مرزی دوم: $C_A = C_{AL}$ $x=x_b$

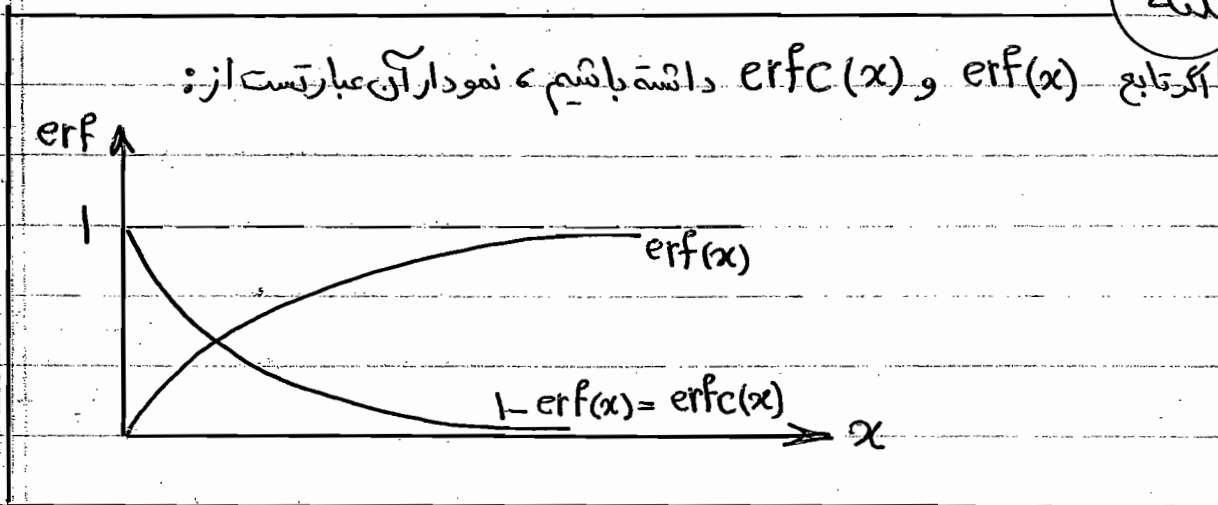
اگر معادله دیفرانسیل را بر اساس شرط مرزی حل کنیم، به رابطه پروفایل زیر می رسم:

$$\frac{C_A - C_{AL}}{C_{A_0} - C_{AL}} = \sum_{n=0}^{\infty} \text{erfc} \left(\frac{\gamma n x_b + x}{\gamma \sqrt{D_{AB} t}} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} \text{erfc} \left(\frac{\gamma (n+1) x_b - x}{\gamma \sqrt{D_{AB} t}} \right)$$

برای رسیدن به رابطه شمار مطابق معادله زیر می‌بایست مشتق بگیریم:

$$N_A(t) = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0}$$

نکته



معادله دیفرانسیل را اگر حل کنیم، داریم:

$$\bar{N}_A = (C_0 - C_L) \sqrt{D_{AB} S} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-2n^2 \alpha_b^2 \sqrt{\frac{S}{D_{AB}}}\right) \right]$$

معادله بدست آمده را برای شرایط زمان کوتاه و بلند حل می‌کنیم:

~~زمان تماس کوتاه باشد:~~ اگر زمان تماس کوتاه باشد عمل این است که S بزرگ باشد. بنابراین می‌توانیم بگیریم:

$$\bar{N}_A = (C_0 - C_L) \left[\coth \sqrt{\frac{S \alpha_b^2}{D_{AB}}} \right] \sqrt{D_{AB} S}$$

(کوچک) $\alpha_b \ll$ و کوچک $\theta \ll$ و بزرگ $S \gg$ حالت گذرا

$$\cosh(\infty) \rightarrow 1$$

انتقال جرم حالت گذرا است و مدل رسوخ بدست می‌آید و شمار نفوذ متناسب با $D^{1/2}$ می‌شود.

~~زمان تماس بلند باشد:~~ رابطه شمار متوسط نفوذ عبارتست از:

$$\bar{N}_A = (C_0 - C_L) \frac{D_{AB}}{\alpha_b} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{n^2 \pi^2 D_{AB}}{2 \alpha_b^2 S}} \right]$$

$S \propto \frac{1}{\theta}$ و بزرگ $\theta \gg$ و کوچک $S \ll$ حالت ماندگار

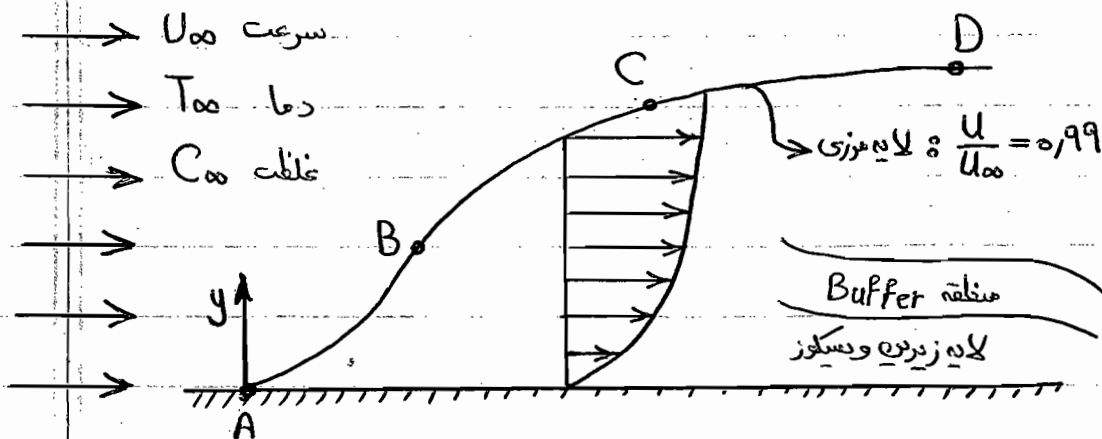
که در نتیجه ما داریم:

$$\bar{N}_A = (C_0 - C_L) \frac{D_{AB}}{\alpha_b}$$

این رابطه تئوری غلیظی است.

* تئوری لایه مرزی :

برای یک جریان با مولفه های دما و غلظت و سرعت به صورت زیر در نظر می گیریم :



در بالا دست جریان اگر سرعت و دما و غلظت به ترتیب U_∞ و T_∞ و C_∞ نشان می دهیم. می توانیم منحنی ABCD تعریف کنیم. که این مرز ناحیه ای است که در زیر آن سرعت تغییر می کند و بالای آن ثابت است. اگر مکان هندسی سرعت بالادست را حساب کنیم، لایه مرزی سرعت بدست می آید. در لایه مرزی سرعت $\frac{u}{U_\infty} = 0.99$ است.

حساب این لایه مرزی برای دما و غلظت هم می توانیم بیان کنیم. برای دما لایه مرزی دما می داریم و برای غلظت لایه مرزی غلظت داریم که لزوماً برهم منطبق نیستند. لایه مرزی دارای ۳ ناحیه است :

① منطقه آرام : این منطقه در زیر منحنی AB قرار دارد.

② منطقه گذرا (Transiet) : محدوده زیر منحنی BC است.

③ منطقه درهم (Turbolence) : این محدوده زیر منحنی CD است.

در منطقه Turbolent ما یک ناحیه زیرین آرام یا ویسکوز داریم. این لایه زیر آرام که به خاطر اثر دیواره است به محدوده Buffer می رسیم. بعد از انتقال از منطقه Buffer جریان کاملاً

آشفته می گردد :

* محاسبه ضخامت لایه مرزی :

برای محاسبه ضخامت لایه مرزی به صورت زیر و طبق مراحل زیر عمل می کنیم :

مرحله اول ← در لایه مرزی می بایست معادله پیوستگی با حرکت معادله حرکت را بدست آوریم :

معادله پیوستگی $C(t, x, y, z, v_x, v_y, v_z)$

معادله حرکت $V(t, x, y, z)$

مرحله دوم ← از روی معادله پیوستگی و معادله حرکت مقدار $C(x, y, z, t)$ را بدست می آوریم.

مرحله سوم ← از رابطه $C(x, y, z, t)$ مشتق می گیریم و N_A حساب می شود چون ما نیاز به عبارت $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ داریم. از روی عبارت N_A ما D را طبق رابطه زیر بدست می آوریم

$$N_A = -D_{AB} \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} \longrightarrow D \checkmark$$

مرحله چهارم

← اگر از روش Polhausen استفاده کنیم و δ ضخامت لایه مرزی سرعت و غلظت باشد، حل معادله Polhausen به ما $(\frac{\delta}{x})$ آرام را می دهد که برابر $Sc^{1/3}$ می شود.

* $\delta \leftarrow$ ضخامت لایه مرزی سرعت

* $\delta_c \leftarrow$ ضخامت لایه مرزی غلظت

توجه

مراحلی که در بالا بیان شد، درغیاب انتقال حرارت بیان شده است. اگر انتقال حرارت داشته باشیم، مساله این کار را با ضخامت لایه مرزی حرارتی می کنیم.

اگر در جریان آرام اعداد بی بعد Pr و Sc اشتباه برابر باشند: $Sc = Pr = 1$
 اگر عبارات مربوط به مولفه های سرعت، غلظت و دما با هم برابر باشد ($\alpha = \nu = D$)
 سه لایه مرزی سرعت، غلظت و دما بر هم منطبق می گردد.

یادآوری

مولفه های انتقال حرارت α و انتقال هوشتم ν به صورت های زیر تعریف می شود:

$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$	انتقال حرارت	$\nu = \frac{\mu}{\rho}$	انتقال هوشتم
-------------------------------	--------------	--------------------------	--------------

اگر جریان آشفتنه داشته باشیم، حتی اگر مقادیر مولفه های α ، ν و D با هم برابر باشند احتمال آنکه ۳ لایه بر روی هم دیگر بیفتند بسیار ضعیف است.

اگر لایه های مرزی یکسان باشند، خواص فیزیکی آنها نیز ثابت می شود. ما تغییرات رادر راستای x و y در نظر می گیریم. (مسائل بعدی است) با کمک رابطه پیوستگی می توانیم

گوییم:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0$$

از معادلات حرکت در راستای x می توان نوشت (از اثرات فشار صرف نظر می کنیم):

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_y}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2}$$

از معادله انرژی نیز داریم:

$$V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

از معادله جرمی پیوستگی می توانیم بنویسیم:

$$V_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}$$

با در نظر گرفتن شرایط مرزی زیر:

$$y=0 \quad \frac{V_x}{U_\infty} = \frac{T-T_s}{T_\infty-T_s} = \frac{C_A-C_{AS}}{C_{A\infty}-C_{AS}} = 0$$

$$y \rightarrow \infty \quad \frac{V_x}{U_\infty} = \frac{T-T_s}{T_\infty-T_s} = \frac{C_A-C_{AS}}{C_{A\infty}-C_{AS}} = 1$$

اگر لایه مرزی آرام داشته باشیم، داریم:

$$\boxed{Sc \neq 1} \rightarrow \bar{Sh} = 0.664 Re^{0.5} Sc^{1/4}$$

$$\boxed{Sc = 1} \rightarrow \bar{Sh} = 0.664 Re^{0.5}$$

اگر عدد $Sc \neq 1$ و ناحیه در هم باشد، از تقریب Polhausen استفاده می کنیم:

$$\left(\frac{\delta}{\delta_c}\right) = Sc^{1/3}$$

بنابراین برای سرعت می توانیم بنویسیم:

$$\boxed{\text{تقریب Van-Carmen}} \quad \frac{V_x}{U_\infty} = \frac{3}{4} \left(\frac{y}{\delta}\right) - \frac{1}{4} \left(\frac{y}{\delta}\right)^3 = \frac{C_A - C_{AS}}{C_{A\infty} - C_{AS}}$$

با استفاده از تقریب Van-Carmen داریم:

$$\delta = 4.64 \left(\frac{\nu x}{U_\infty}\right)^{1/2}$$

از طریق Polhausen مقدار δ را بدست می آوریم و در رابطه انتهای صفحه قبل قرار می دهیم.

توجه ω

اگر $Sc \neq 1$ باشد، این تقریب Van - Carmen اصلاً دقیق نیست.

به جای اینکه از این تقریب استفاده کنیم، از قانون توان (Power Law) استفاده می کنیم:

$$\frac{V_x}{U_\infty} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{1/7} = \frac{C_A - C_{As}}{C_{A\infty} - C_A}$$

تفاوت قانون توان (Power Law) این است که عبارات را بر حسب توان $(1/7)$ استفاده می کنیم. چنانچه از این رابطه استفاده کنیم δ عبارت خواهد شد از:

$$\delta = 0.367 x^{0.4} \left(\frac{V}{U_\infty}\right)^{0.2}$$

این اندازه ضخامت لایه مرزی را برای جریان درهم می دهد. حل این رابطه برای صفحه تخت است که $\frac{\delta}{\delta_c}$ عبارتست از:

$$\left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)_{\text{استفاده}} = 0.302 Re^{0.21} Sc^{1/15}$$

در اینجا Sh (شروود) نیز به صورت زیر بدست می آید:

$$Sh = (0.367)(0.302) Re^{1/5} Sc^{1/15}$$

بنابراین K_L عبارتست از:

$$K_L \propto D^{1/5}$$

بنابراین با تئوری رسوخ و نوکسنگی سطح معادل است.

علام اولیه در عبارت انتقال جرم بسیرفته

غلظت جرمی جزء i ρ_i $\rho_i = \frac{جرم}{حجم}$

غلظت مولی جزء i C_i $C_i = \left(\frac{\rho_i}{M_i}\right) = \frac{mol}{حجم}$

کسر جرمی جزء i ω_i $\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{\rho_i}{\sum \rho_i}$ $\rho = \sum \rho_i$

مول مصرفی جزء i X_i $X_i = \frac{C_i}{C} = \frac{C_i}{\sum C_i}$ $C = \sum C_i$

میانگین سرعت جرمی V $V = \frac{\sum_i \rho_i v_i}{\sum_i \rho_i} = \frac{\sum_i \rho_i v_i}{\rho}$

شدت انتقال جرم موضعی عبورکننده از میان صفحه عمود بر بردار سرعت V $V = \rho V$

سرعت متوسط مولی V^* $V^* = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{\sum C_i v_i}{C}$

شدت انتقال جرم موضعی عبورکننده از میان صفحه واحد عمود بر سرعت V^* $V^* = \rho V^*$

میانگین سرعت متوسط حجمی V^m $V^m = \rho_i v_i \left(\frac{\bar{v}_i}{M}\right)$ \bar{v}_i جرم مولی جزئی

سرعت نفوذ جزء i نسبت به سرعت متوسط جرمی V $v_i - V$

سرعت نفوذ جزء i نسبت به سرعت متوسط مولی V^* $v_i - V^*$

شمار جرمی جزء i نسبت به مختصات ساکن n_i $n_i = \rho_i v_i$

شمار مولی جزء i نسبت به مختصات ساکن N_i $N_i = C_i v_i$

شمار جرمی جزء i نسبت به سرعت متوسط جرمی J_i $J_i = \rho_i (v_i - V)$

شمار مولی جزء i نسبت به سرعت متوسط مولی J_i $J_i = C_i (v_i - V^*)$

رابطه شمار در مختصات ساکن و متحرک J_i^*

در حالت تعادل $\sum_{i=1}^n J_i^* = 0$ $J_i^* = N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j$ $J_A^* = -J_B^*$ مخلوط از جزء ۱ و ۲

انواع مختلف این قانون صفحه ۳ جزوه برای بیان میزان انتقال جرم استفاده می کنیم از قانون Fick

محاسبه ضریب نفوذ

در حالت کلی: $D_{AB} = f(T, P, \text{ترکیب})$

در فشار کم $P < P_c$: $D_{AB} = f(P, \frac{1}{T}, \text{فستول از ترکیب و تپایی})$

نمودار ترمین ضریب نفوذ: $(CD_{AB})_r = (PD_{AB})_r$

نظری نفوذ گاز دانسیته کم: ضریب خود نفوذی D_{AA}^*

شماره مولی نفوذ با توجه به رابطه صفحه ۳ جزوه

عوارض در نظر گرفته شده برای مولکولها

میانگین سرعت مولکولی متناسب با $\bar{u} = \sqrt{\frac{AKT}{\pi m}}$

فرکانس برخورد به دیواره به ازای واحد سطح گاز ساکن: $Z = \frac{1}{4} n \bar{u}$

فاصله مولکولها از هم دیگر با توجه به میانگین برخورد و سطح: $a = \frac{4}{3} \lambda$

با توجه به نمودار T_c و P_c را حساب می‌کنیم

از اینرو $D \propto \frac{1}{P} \bar{u} \lambda$ رابطه در گاز ایده آل

تعداد دانسیته n

تعداد مولکول واحد حجم: $P = CRT = nKT$

در گاز دانسیته کم و قطری d_A $D_{AB} = \frac{4}{3} \left(\frac{K^3}{n^3}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{\gamma m_A} + \frac{1}{\gamma m_B}\right]^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P(d_A + d_B)^2}$

در گاز دانسیته کم و قطری $D_{AA}^* = \frac{4}{3} \left(\frac{K^3}{n^3 m_A}\right) \frac{T^{3/2}}{P d_A^2}$

رابطه در این $CD_{AB} = 2.76 \times 10^{-5} \frac{[T(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B})]^{1/2}}{\Omega_{AB} D_{AB}}$

رابطه در این $D_{AB} = 0.001858 T^{3/2} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right) \frac{1}{P \Omega_{AB}^2 D_{AB}}$

رابطه در این $CD_{AA}^* = 3.76 \times 10^{-5} \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{1}{\Omega_{AA}^2 D_{AA}^*}$

نمودار نفوذ مولکول A به درون مایع B: $D_{AB} = KT \left(\frac{U_A}{F_A}\right)$

توجه به رابطه D_{AB} با توجه به رابطه D_{AB} ضریب نفوذی و Re زیاد

توجه به رابطه D_{AB} ضریب نفوذی و Re کم

سیال متوال به حرکت ندارد و چسبیده به سطح $B_{AB} = \infty$

سیال متوال به حرکت ندارد و چسبیده به سطح $B_{AB} = 0$

توجه به μ_B ویسکوزیته حلال خالص

توجه به R_A شعاع ذره A

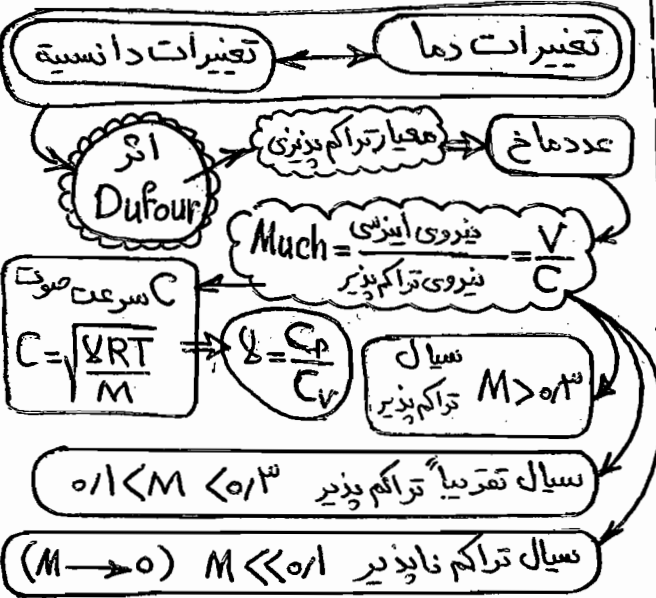
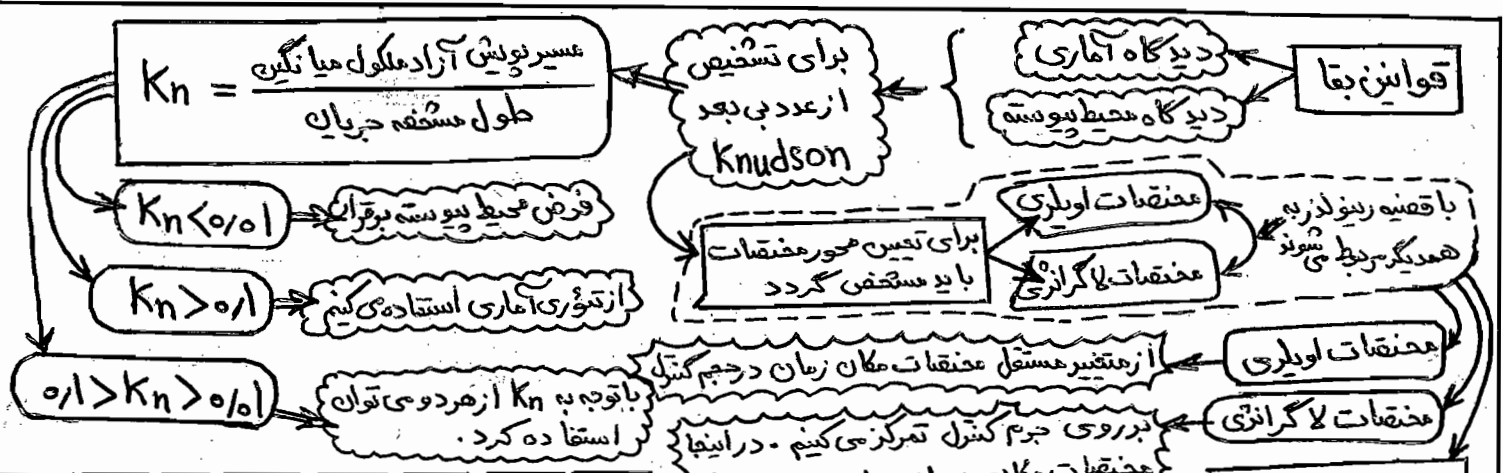
رابطه $F_A = 4\pi \mu_B U_A R_A \left(\frac{\gamma_{MB} + R_A B_{AB}}{\gamma_{MB} + R_A B_{AB}}\right)$

رابطه $F_A = 4\pi \mu_B U_A R_A$

رابطه $F_A = 4\pi \mu_B U_A R_A$

رابطه $\frac{D_{AB} \mu_B}{KT} = 4\pi R_A$

رابطه $\frac{D_{AB} \mu_B}{KT} = \frac{1}{4\pi R_A}$



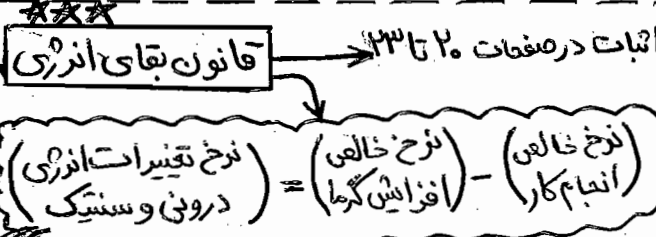
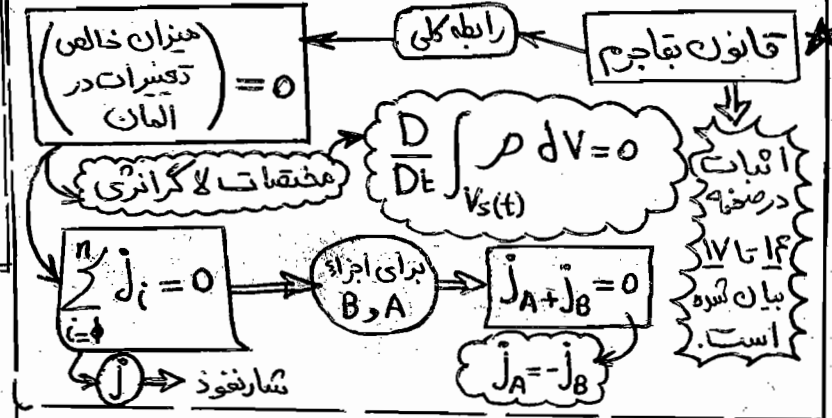
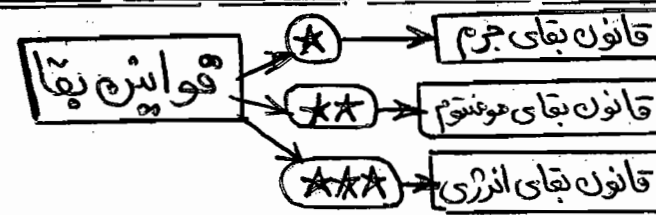
$$\frac{D}{Dt} \int_{V_s(t)} \alpha(t) dv = \int_{V_c(t)} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha v) \right] dv$$

حجم V

سیستم اولیری

سیستم لاگرانژی

سیستم V



قانون بقای مومنتوم ** ← اثبات در صفحات ۷ و ۸ و ۹

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla \cdot P + \rho \bar{g} + \nabla \cdot \tau$$

نیروی برشی

نیروی بطنی

نیروی سطحی

تغییرات مومنتوم

برای عقبات مختلف جدول صفحه ۸۴۷ از بخش APENDIX B بیان کرده است

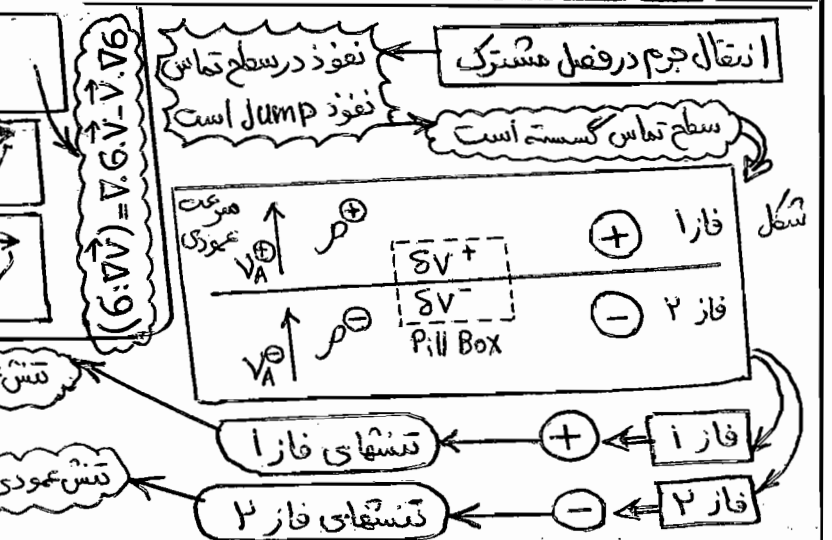
$$\rho \left(\frac{De}{Dt} \right) = -\nabla \cdot \bar{q} - \rho \cdot \nabla \cdot \bar{v} + \tau : \nabla \bar{v}$$

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = -\nabla \cdot \bar{q} - \rho \cdot \nabla \cdot \bar{v} + \tau : \nabla \bar{v}$$

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot \bar{q} + \frac{DP}{Dt} + \tau : \nabla \bar{v}$$

تنش عمودی σ_{nn} ↑ ، تنش افقی (عماسی) σ_{nt} ⊕

تنش عمودی σ_{nn} ↓ ، تنش عماسی σ_{nt} ⊖



قانون بقای انرژی → **قوانین بقا در سطح تماس Jump**

قانون بقای جرم → $\rho^+ v_n^+ - \rho^- v_n^- = \frac{d}{Adt} (\rho^+ v_n^+ - \rho^- v_n^-)$

تشنش عمودی (نرمال) → از فاز + به فاز -

شرایط → $v_n^+ = \frac{\rho^- v_n^-}{\rho^+}$

قانون بقای مومنتوم → $[m^o (v_n^+ - v_s) + P - \tau_{nn}] = 0$

برای فصل مشترک تخت → $[m^o (v_n^+ - v_s) + P - \tau_{nn}] = \pm \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

برای فصل مشترک دارای انحنای → $[m^o (v_n^+ - v_s) + P - \tau_{nn}] = \pm \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

فصل مشترک محدب → +
فصل مشترک مقعر → -

قانون بقای انرژی → $\left(\text{نرخ خالص انتقال انرژی داخلی} \right) - \left(\text{نرخ خالص انتقال انرژی و تشنگی} \right) + \left(\text{افزایش گرما از طریق حرارت} \right) + \left(\text{نرخ زمان تغییرات انرژی درونی} \right) = 0$

$$m^o \left[\left(h^+ - \frac{p^+}{\rho^+} + \frac{v^{+2}}{2} \right) - \left(h^- - \frac{p^-}{\rho^-} + \frac{v^{-2}}{2} \right) \right] = - (q_n^+ - q_n^-) + v_n^+ (-p^+ + \tau_{nn}^+) - v_n^- (-p^- + \tau_{nn}^-)$$

موازنه لایه مرزی Jump بی بعد

عبارات مهم

مقدار دمای مشخصه در فاز + و - → $\Delta T^+, \Delta T^-$

سرعت بی بعد تشنگی در فاز + و - → $V_n^+ = \frac{v_n^+}{u} / V_n^- = \frac{v_n^-}{u}$

سرعت بی بعد تشنگی برشی در فاز + و - → $V_t^+ = \frac{v_t^+}{u} / V_t^- = \frac{v_t^-}{u}$

دمای بی بعد در فازهای + و - → $\theta^+ = \frac{T^+ - T_s}{\Delta T^+} / \theta^- = \frac{T^- - T_s}{\Delta T^-}$

موازنه جرم Jump بی بعد

موازنه مومنتوم Jump بی بعد

موازنه انرژی Jump بی بعد

موازنه جرم کلی تابع سرعت بی بعد و دانسیته بی بعد است.

الف) تشنگی برشی (عماسی) → $\left(\frac{\mu^+}{\mu^-} \right) \left(\frac{\partial v_n^+}{\partial x_t} + \frac{\partial v_t^+}{\partial x_n} \right) = \left(\frac{\partial v_n^-}{\partial x_t} + \frac{\partial v_t^-}{\partial x_n} \right)$

ب) تشنگی عمودی (نرمال) → $V_n^+ - v_s = (V_n^+ - V_n^-) = (V_n^- - v_s)$

انبات در صفحه ۳۲ جزوه

انبات در صفحات ۳۳ و ۳۴ جزوه

الف) تشنگی برشی (عماسی)

ب) تشنگی عمودی (نرمال)

انبات در صفحه ۳۳ جزوه

$X_t = \frac{x_t}{L} ; X_n = \frac{x_n}{L}$

$V_n^+ - v_s = (V_n^+ - V_n^-) = (V_n^- - v_s)$

$\frac{1}{Re} = \frac{\mu}{\rho U}$

$P^+ = \frac{P}{\rho v^2} ; P^- = \frac{P}{\rho v^2}$

اثبات در صفحات ۳۵ و ۳۶

۳) موازنه انرژی بی بعد Jump

$$(V_n^\oplus - V_s) \frac{1}{St^\oplus} = \frac{1}{Re^\oplus Pr^\oplus} \frac{\partial \theta^\oplus}{\partial X_n} - \frac{1}{Re^\oplus Pr^\oplus} \frac{\Delta T^\oplus}{\Delta t^\oplus} \frac{\partial \theta^\oplus}{\partial X_n} - V_s \left(\frac{u^p}{C^\oplus \Delta t^\oplus} \right) \left[P^\oplus - \left(\frac{\rho^\oplus}{\rho^\ominus} \right) P^\ominus \right] +$$

$$\hookrightarrow \nu \left(\frac{u^p}{C^\oplus \Delta t^\oplus} \right) \left(\frac{\mu}{\rho^\oplus u L} \right) \left[\left(V_n^\oplus \frac{\partial V_n^\oplus}{\partial X_n} \right) - \left(\frac{\mu^\ominus}{\mu^\oplus} \right) \left(V_n^\ominus \frac{\partial V_n^\ominus}{\partial X_n} \right) \right]$$

موازنه بانفوذ

$Re = \frac{\rho u L}{\mu}$ $Pr = \frac{k}{\mu c}$ $St = \frac{c \Delta T}{\Delta h}$

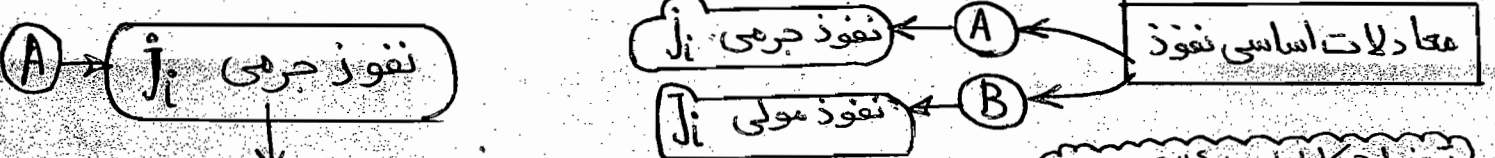
۱) موازنه موم بانفوذ
 ۲) موازنه انرژی بانفوذ

۱) موازنه موم بانفوذ $\rightarrow \rho \frac{DV_i}{Dt} = \sum_{i=1}^n \omega_i G_i - \nabla P + \nabla \cdot \tau$

۲) موازنه انرژی بانفوذ $\rightarrow C_p \rho \frac{DT}{Dt} = \nabla \cdot q - \sum_j J_j \Delta h_j - \sum h_j \tau_j + \sum J_j \cdot G_j + T \beta \frac{DP}{Dt} + \tau : \nabla V$

نیروی سطح انبساط و انقباض نیروی جونی واکنش گرمای اختلاط جابجایی

اثبات از صفحه ۳۸ تا ۴۲ جزوه



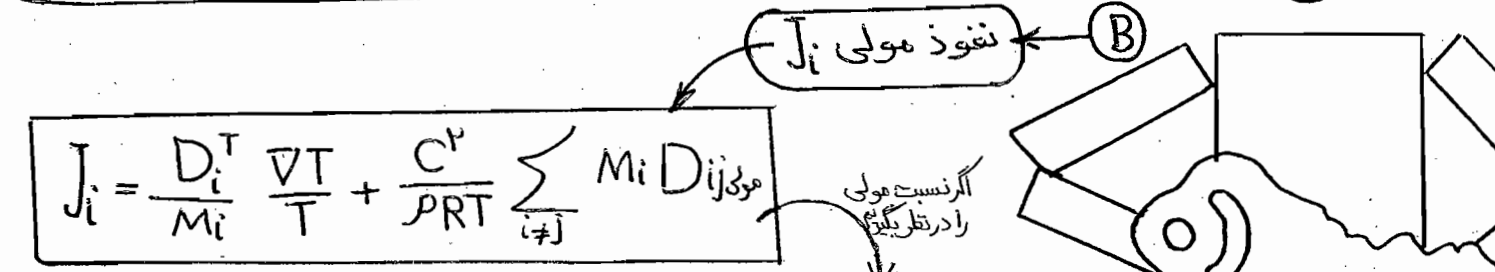
A) نفوذ جرمی $J_i = -D_i^T \frac{\nabla T}{T} + \frac{c}{RT} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} d_j$

نفوذ دمای

نوسانات کامل از صفحه ۴۳ تا ۴۵ داده شده و برای این صحت مسائل صفحات ۴۶ تا ۵۷ جزوه بیان کننده اگر نسبت جرمی را در نظر بگیریم داریم

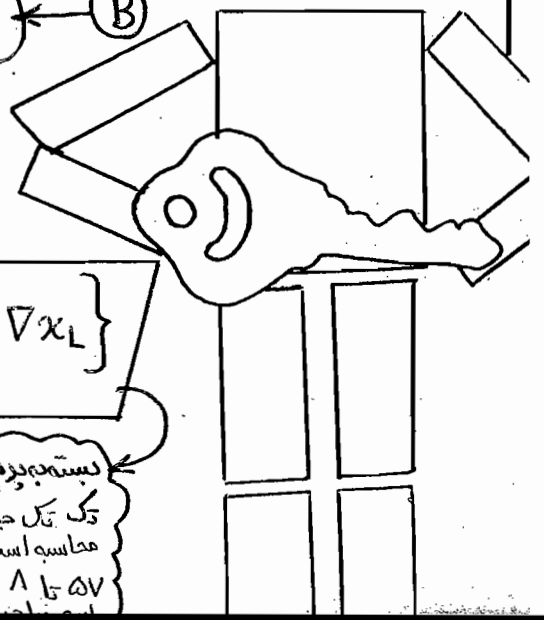
د) جرمی $d_j = \omega_j \left\{ \left[\frac{\bar{V}_j}{M_j} - \frac{1}{\rho} \right] \nabla P - \left(G_j - \sum_{k=1}^n \omega_k G_k \right) + \sum_{i=1, i \neq j}^n \frac{1}{M_i} \left(\frac{\partial M_j}{\partial \omega_i} \right) \nabla \omega_i \right\}$

نفوذ فشاری نفوذ اجباری نفوذ معمولی



مولی $dJ_i = x_j \left\{ \left(\bar{V}_j + \frac{M_j}{\rho} \right) - M_j \left(G_j - \sum_{k=1}^n x_k G_k \right) + \sum_{L=1, L \neq j}^n \left(\frac{\partial M_i}{\partial x_L} \right) \nabla x_L \right\}$

نسبت مولی مورد نظر تک تک جملات رابطه قابل محاسبه است. از صفحه ۵۷ تا ۱۱ مثالهایی برای



انتقال جرم در سیستم الکتریکی

$$J_i = -D_i \left[\nabla C_i + z_i F \frac{\nabla \phi}{RT} \right]$$

مطابق Nernst - Planck

در محلول ۲ جرمی بر اساس هر کدام از اجزاء

جزء ۱

$$J_1 = - \left[\frac{D_1 D_P (C_1 Z_1^2 + C_P Z_P^2)}{D_1 C_1 Z_1^2 + D_P C_P Z_P^2} \right] \nabla C_1 + \frac{t_1}{Z_1} \left(\frac{i}{F} \right)$$

گرادیان غلظت پتانسیل الکتریکی

گذردهی جزء ۱

$$t_1 = \frac{D_1 C_1 Z_1^2}{D_1 C_1 Z_1^2 + D_P C_P Z_P^2}$$

اثبات در صفحات ۹۰ تا ۹۱ جزء ۲

جزء ۲

$$J_2 = - \left[\frac{D_1 D_P (Z_1^2 C_1 + Z_P^2 C_P)}{D_1 C_1 Z_1^2 + D_P C_P Z_P^2} \right] \nabla C_2 + \frac{t_2}{Z_2} \left(\frac{i}{F} \right)$$

گرادیان غلظت پتانسیل الکتریکی

گذردهی جزء ۲

$$t_2 = \frac{D_P C_P Z_P^2}{D_1 C_1 Z_1^2 + D_P C_P Z_P^2}$$

حالت خاص

$$K = \frac{F^2}{RT} (D_1 C_1 Z_1^2 + D_P C_P Z_P^2)$$

اثبات در صفحات ۹۰ و ۹۱ جزء

انتقال جرم در سیستم آشغنه

رسانایی معادل

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \Rightarrow \lambda_i = \frac{F^2}{RT} D_i |z_i|$$

اثبات در صفحه ۹۱

نیروی (فونزی) انتقال جرم = (شار)

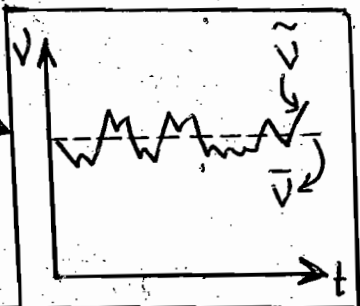
رابطه اصلی

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \nabla C = D \nabla^2 C + R$$

در سیستم انتقال جرم

$$N = K_L \cdot \Delta C$$

$V = \bar{V} + \tilde{V}$
 $\bar{V} \Rightarrow$ متوسط سرعت
 $\tilde{V} \Rightarrow$ سرعت نوسانی



- تئوری های موجود برای انتقال جرم در جریان آشغنه
- ۱ تئوری فیلم
 - ۲ تئوری رسوخ
 - ۳ تئوری تجدید سطح
 - ۴ مدل ترکیبی



$$N_A = -D \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{D}{\delta} (C_0 - C_L) = \frac{D}{\delta} \Delta C$$

بافتوجه به رابطه اصلی شمار N_A عبارتست

تئوری فیلم

اثبات و فرضیات در صفحات ۹۲ تا ۹۴ جزء بیان شده همچنین مثالهایی از صفحه ۹۴ تا ۱۱۵ جزء بیان شده است.



$$\bar{N} = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} N(t) dt = \sqrt{\frac{4D}{\pi \theta}} (C_0 - C_L)$$

با توجه به رابطه اصلی شمار متوسط داریم

تئوری رسوخ

$$K \propto D^{1/2}$$

$$K = \sqrt{\frac{4D}{\pi \theta}}$$

اثبات و فرضیات در صفحات ۱۱۸ و ۱۱۹ بیان شده است

۳) تئوری تجدید سطح ← با توجه به رابطه اصلی در صفحه قبل رابطه شمار N_A عبارتست از

$$N = (C_0 - C_L) \sqrt{DS} = K_L \Delta C$$

اثبات در صفحه ۱۲۰ جزوه

سرعت تجدید سطح $K \propto S^{1/2}$
 خاصیت فیزیکی $K \propto D^{1/2}$

۴) مدل ترکیبی ← ترکیبی از ۳ تئوری بیان شده در قبل است.

بر اساس زمان تماس عبارتست از (ب) زمان تماس بلند باشد
 (الف) زمان تماس کوتاه باشد

رابطه بروفیل غلظت

$$\frac{C_A - C_{AL}}{C_{A_0} - C_{AL}} = \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc} \left(\frac{\gamma n x_b + x}{\gamma \sqrt{D_{AB} t}} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{erfc} \left(\frac{\gamma (n+1) x_b - x}{\gamma \sqrt{D_{AB} t}} \right)$$

رابطه شمار N_A عبارتست از

$$\bar{N}_A = (C_0 - C_L) \sqrt{D_{AB} S} \left[1 + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\gamma n x_b \sqrt{\frac{S}{D_{AB}}} \right) \right]$$

اثبات در صفحه ۱۲۱ و ۱۲۲ جزوه

حالت گذرا $\bar{N}_A = (C_0 - C_L) \left[\coth \sqrt{\frac{S x_b^2}{D_{AB}}} \right] \sqrt{D_{AB} S}$

رابطه شمار N_A عبارتست از

$$\bar{N}_A = (C_0 - C_L) \frac{D_{AB}}{x_b} \left[1 + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi^2 n^2 D_{AB}}{\gamma x_b^2 S} \right)} \right]$$

حالت ماندگار

تئوری فیلپی $N_A = (C_0 - C_L) \frac{D_{AB}}{x_b}$ (معادل)

زمان تماس کوتاه باشد (الف)
 زمان تماس بلند باشد (ب)

$S \gg x_b$
 $\theta \ll x_b$
 $S \ll x_b$
 $\theta \gg x_b$
 $S \propto \frac{1}{\theta}$

تئوری لایه مرزی

منطقه آرام A-B
 منطقه گذرا Transit B-C
 منطقه درهم Turbulent C-D

معادله پیوستگی بر اساس معادله حرکت بدست می آوریم

مرحله اول

معادله پیوستگی و معادله حرکت رابطه غلظت را بدست می آوریم

مرحله دوم

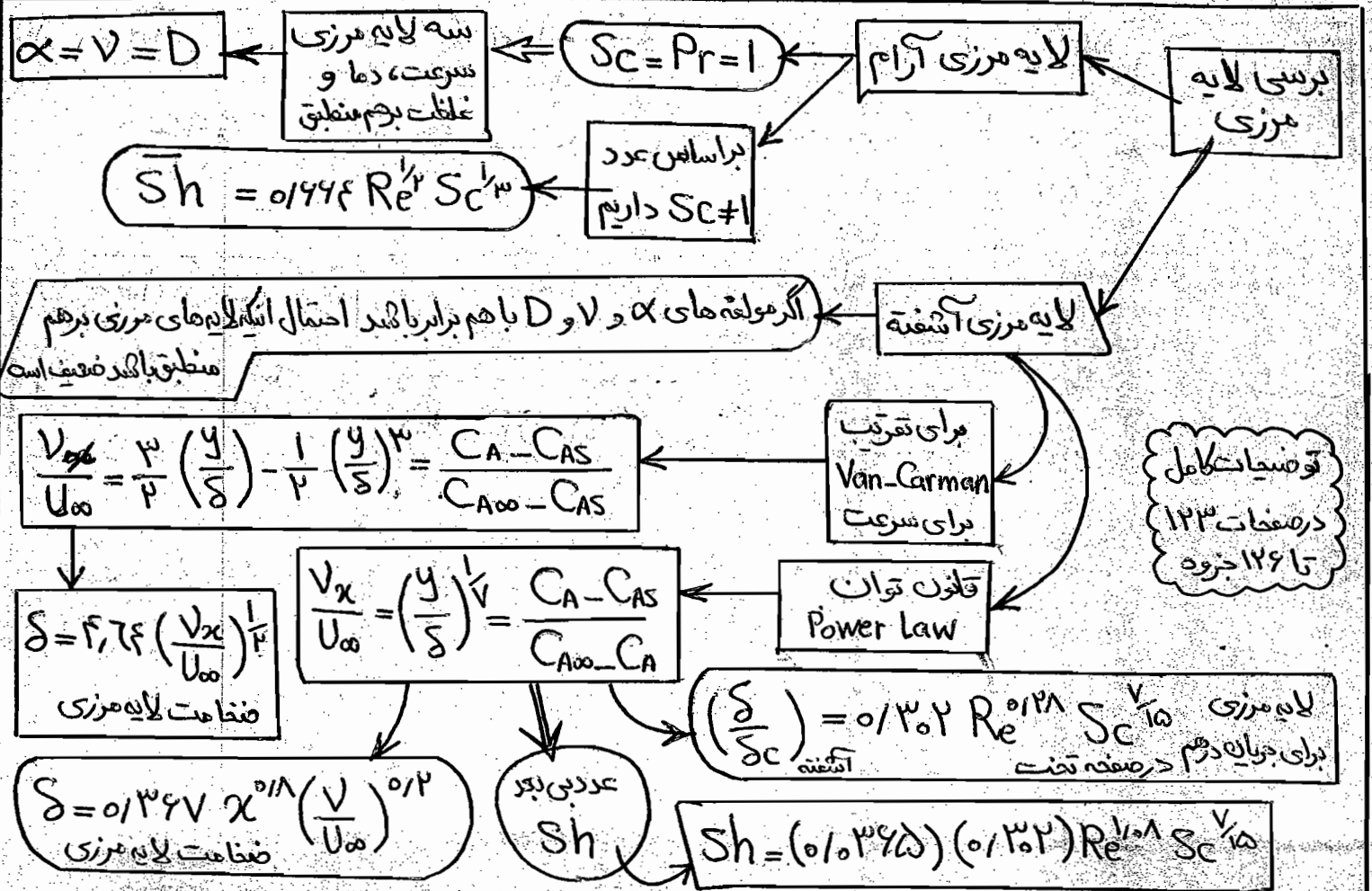
با توجه به رابطه روبرو بر اساس رابطه غلظت N_A و D را حساب می کنیم

$$N_A = -D_{AB} \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} \rightarrow D \sqrt{\dots}$$

مرحله سوم

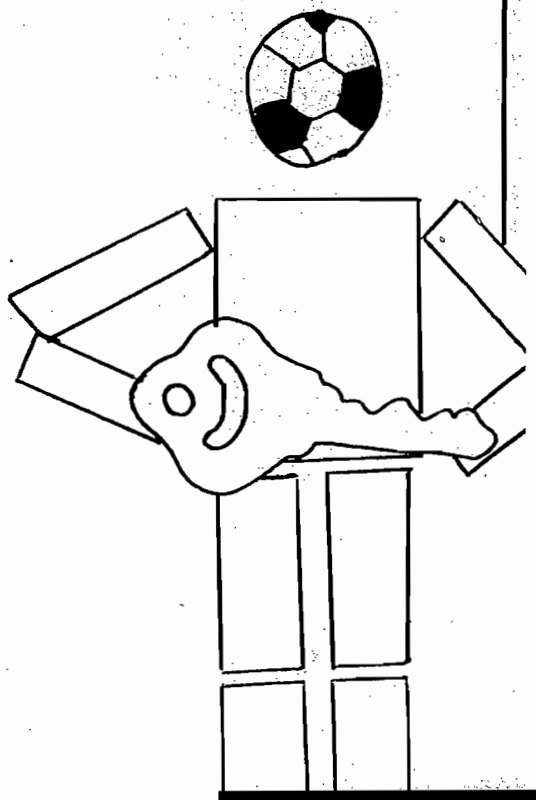
با استفاده از معادله Polhausen معادله $\left(\frac{\delta}{\delta_c} \right)^3$ و شفاعت لایه مرزی بدست می آوریم

$$\left(\frac{\delta}{\delta_c} \right) = S_c^{1/3}$$



در صفحات ۱۱۵ تا ۱۱۷ جزوه پیرامون آنالیز اجزای و تئوری دینامیکی به طور مفصل صحبت شده که در محاسبات بی بعد لایه مرزی بسیار مفید است.

با توجه به اهمیت
اعداد بی بعد



ضمیمہ

در صفحه سیزده جزوه پیرامون ایجادگرادیان غلظت با تغییر دما (اثر Dufour)
 و همچنین تغییر دما با ایجادگرادیان (اثر Soret) توضیح های مختصری داده
 شد. این قسمت در Chapter 24 کتاب Transport phenomena توضیح داده شده
 است که برگزیده ای از فصل ۲۴ ترجمه و در اینجا قرار داده شده است *

فصل ۲۴: دیگر مکانیزم های انتقال جرم:

24-2: شمار توزیع برای گرها و جرم:
 با در نظر گرفتن (فرض خطی بودن) بردار شار داریم:

$$q^{(h)} = -a_{00} \nabla \ln T - \sum_{\beta=1}^N \frac{cRT a_{0\beta}}{\rho_{\beta}} d\beta \quad (24.2.1)$$

$$j_{\alpha} = -a_{\alpha 0} \nabla \ln T - \sum_{\beta=1}^N \frac{cRT a_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha} \rho_{\beta}} d\beta \quad \alpha=1,2,\dots,N \quad (24.2.2)$$

در این معادله کمیت a_{00} ، $a_{0\beta}$ ، $a_{\alpha 0}$ ، $a_{\alpha\beta}$ را ثابت های « پدیده شناسی » (در اینجا
 برای بررسی های انتقال) می گویند. بنابراین j_{α} و $d\alpha$ وابسته نیستند و ما نیاز داریم:

$$a_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} a_{\alpha\gamma} = 0$$

لا جمع کلی ($\beta=0$ را در نظر بگیرید) از یک تا N است. مطابق روابط دو طرفه Onsager برای
 تمام مقادیر α و β از یک تا N داریم:

$$a_{\alpha 0} = a_{0\alpha} \quad a_{\alpha\beta} = a_{\beta\alpha}$$

رابطه بعدی که ما برای ثابت پدیده شناسی برای ثابت انتقال داریم. ابتدا $a_{\alpha 0}$ و $a_{0\alpha}$ را با
 نماد D_{α}^T که « ثابت نفوذ دمايي ترکیبات چندگانه » است، بیان می کنیم. در این بررسی ها داریم:

$$\sum_{\alpha} D_{\alpha}^T = 0$$

سیس از نماد $D_{\alpha\beta}$ برای (نفوذ پذیری Fick سیستم چند ترکیبی) بیان می کنند که عبارتست از:

$$D_{\alpha\beta} = - \frac{cRT a_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha} \rho_{\beta}}$$

این نفوذ پذیری متعارف است. ($D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha}$) و اگر رابطه زیر را برای آن در نظر بگیریم:

$$\sum_{\alpha} \omega_{\alpha} D_{\alpha\beta} = 0$$

ترجمه کتاب Bird

بنابراین معادله 24.2.2 به صورت زیر درمی آید:

$$J_\alpha = -D_\alpha^T \nabla \ln T + \rho_\alpha \sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} d\beta \quad \alpha=1, 2, \dots, N \quad (24.2.3)$$

برای شارجرهی سیستم چند ترکیبی به کار می رود. به این رابطه (معادله کای Fick) گفته می شود. هنگامی که دو عنصری فرم معادله (8-24.1) را در معادله (24.2.3) جایگزین کنیم مابقی بینیم که کدام برای بردار شارجرهی تعریف می شود:

- ← عبارت نفوذ غلظت (محتوی گرادیان آنتیپنه)
- ← عبارت نفوذ فشاری (شامل گرادیان فشار)
- ← عبارت نفوذ اجباری (شامل نیروهای واردی)
- ← عبارت نفوذ دمایی (شامل برسی های گرادیان دمایی)

توجه

در بخش 24.1 (معادله تغییرات انرژی) گفته بودیم که مابقی توانیم شار انرژی و انرژی تولیدی را به صورت زیر بیان کنیم:

$$S = \frac{1}{T} q^{(h)} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{S}_\alpha}{M_\alpha} J_\alpha \quad (24.1.5)$$

$$T_{gs} = - (q^{(h)} \cdot \nabla \ln T) - \sum_{\alpha=1}^N (J_\alpha \cdot \frac{CRT}{\rho_\alpha} d\alpha) - (\tau : \nabla v) - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} T_\alpha$$

که $q^{(h)}$ شار حرارت با شار انرژی است بدست آمده:

$$q^{(h)} = q - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{H}_\alpha}{M_\alpha} J_\alpha \quad (24.1.7)$$

و همچنین داریم:

$$CRT d\alpha = C_\alpha T \nabla \left(\frac{\bar{G}_\alpha}{T} \right) + C_\alpha \bar{H}_\alpha \nabla \ln T - \omega_\alpha \nabla p - \rho_\alpha g_\alpha \quad (24.1.8)$$

$$\omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N \rho_\beta g_\beta = C_\alpha RT \nabla \ln a_\alpha + (\phi_\alpha - \omega_\alpha) \nabla p - \rho_\alpha g_\alpha + \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N \rho_\beta g_\beta$$

معادله (24.2.3) را بدون در نظر گرفتن خطا اگر حل کنیم و بعد برای نیروی انتقال $d\alpha$ بیان کنیم داریم:

$$d\alpha = - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\chi_\alpha \chi_\beta}{D_{\alpha\beta}} \left(\frac{D_\alpha^T}{\rho_\alpha} - \frac{D_\beta^T}{\rho_\beta} \right) (\nabla \ln T) - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\chi_\alpha \chi_\beta}{D_{\alpha\beta}} \left(\frac{J_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{J_\beta}{\rho_\beta} \right) \quad (\alpha=1, 2, \dots, N) \quad (24.2.4)$$

با توجه به معادلات (استفان - ماکسول) در حالت ویژه ای از معادله (17.9.1) بدست می آید.

توجه

در نفوذ چندگانه در گازهای دانسیته کم در توزیع بسیار خوب داریم:

$$\nabla \chi_\alpha = - \sum_{\beta=1}^N \frac{\chi_\alpha \chi_\beta}{D_{\alpha\beta}} (V_\alpha - V_\beta) = \quad (17.9.1)$$

$$= - \sum_{\beta=1}^N \frac{1}{D_{\alpha\beta}} (\chi_\beta N_\alpha - \chi_\alpha N_\beta) \quad (\alpha=1, 2, \dots, N)$$

ترجمه کتاب Bird

$D_{\alpha\beta}$ را نفوذ پذیری چند ترکیبی (استفان - ماکسول) می گویند و آن را متقارن در نظر می گیرند. این روابط را برای $D_{\alpha\beta}$ در اینجا توضیح می دهیم.

هنگامی که $\alpha \neq \beta$ از معادله (24.2-4) در معادله (24.2-1) قرار می گیرند داریم:

$$q = - \left[a_{00} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{CRT \alpha_{\alpha} \alpha_{\beta}}{\rho_{\alpha}} \frac{D_{\alpha}^T}{D_{\alpha\beta}} \left(\frac{D_{\beta}^T}{\rho_{\beta}} - \frac{D_{\alpha}^T}{\rho_{\alpha}} \right) \right] \nabla \ln T$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{CRT \alpha_{\alpha} \alpha_{\beta}}{\rho_{\alpha}} \frac{D_{\alpha}^T}{D_{\alpha\beta}} \left(\frac{j_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} - \frac{j_{\beta}}{\rho_{\beta}} \right) \quad (24.2-5)$$

هدایت گرمایی مخصوص مخلوط به وسیله ثابت تناسب بین بردار شار حرارتی و گرادیان دمایی در هنگامی که شار جرمی در سیستم نباشد، تعریف می گردد. بنابراین از کمیت برآکت با در نظر گرفتن حالت کلی هدایت دمایی K اگر دمایی مطلق را به کار ببریم. اگر ما شایع را با هم تعریف کنیم و طبق تعریف معادله (24.1-7) [رجوع کنید به اولین (توجه) که در صفحه دوم بیان کرده ام] در نهایت برای توزیع شار گرمایی داریم:

$$q = -k \nabla T + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} j_{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{CRT \alpha_{\alpha} \alpha_{\beta}}{\rho_{\alpha}} \frac{D_{\alpha}^T}{D_{\alpha\beta}} \left(\frac{j_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} - \frac{j_{\beta}}{\rho_{\beta}} \right)$$

ما عموماً می کنیم که بردار شار حرارتی q با عبارت تعریف می شود:

← عبارت هدایت گرمایی (مخصوصی هدایت گرمایی)

← عبارت نفوذ گرمایی (شامل جزء مولی آنتالپی و شار جرمی)

← عبارت اثر Dufour (شامل ثابت نفوذ دمایی و شار جرمی)

عبارت نفوذ گرمایی که در معادله (3-19.3) نشان داده شده که برای سیستم های نفوذی

بسیار اهمیت دارد.

توجه ω

توزیع شار انرژی مخلوط عبارتست از:

$$q = -k \nabla T + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} j_{\alpha} \quad (3-19.3)$$

عبارت Dufour معمولاً بسیار کوچک است و از آن صرف نظر می کنند.

معادلات 24.2-3 و 4 و 6 و 24.2-3 نتایج عمده ای برای ترمودینامیک غیر تعادلی بیان می کنند.

ماحالا بردار شار جرمی و حرارتی را بر عبای بررسی شار انتقال بیان می کنیم. توضیح بعدی روابط

بین ماتریس نفوذ پذیری Fick، $D_{\alpha\beta}$ و نفوذ استفان - ماکسول $\bar{D}_{\alpha\beta}$ است. هر دو

ماتریس متقارن هستند و از مرتبه $N \times N$ می باشند که هر دو به تعداد $N(N-1)/2$ جزء وابسته اند.

$\bar{D}_{\alpha\beta}$ به صورت زیر بیان می شود:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{\alpha_{\alpha} \alpha_{\beta}}{\omega_{\alpha} \omega_{\beta}} \frac{\sum_{\gamma \neq \alpha} D_{\alpha\gamma} (adj B_{\alpha})_{\gamma\beta}}{\sum_{\gamma \neq \alpha} (adj B_{\alpha})_{\gamma\beta}} \quad (24.2-7)$$

C: 24
P: 3

$\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N$

$$(B_{\alpha})_{\beta\gamma} = -D_{\beta\gamma} + D_{\alpha\gamma}$$

که در این رابطه داریم:

که ترکیبات لایه در ماتریس B_{α} می نامند، که از مرتبه $(N-1) \times (N-1)$ می باشد. $adj B_{\alpha}$ ماتریس معکوس B_{α} است برای سیستم های دوگانه و سه گانه را از جدول های (24.2-1) و (24.2-2) درست می آید:

Table 24.2-1 Summary¹ of Expressions for the $D_{\alpha\beta}$ in Terms of the $D_{\alpha\beta}$. [Note: Additional entries may be generated by cyclic permutation of the indices. Formulas for four-component systems are given in the references.]

Binary:	$D_{11} = -\frac{\omega_2^2}{x_1 x_2} D_{12}$	(A)
	$D_{22} = -\frac{\omega_1^2}{x_1 x_2} D_{12}$	(B)
	$D_{12} = D_{21} = \frac{\omega_1 \omega_2}{x_1 x_2} D_{12}$	(C)
Ternary:	$D_{11} = -\frac{\frac{(\omega_2 + \omega_3)^2}{x_1 D_{23}} + \frac{\omega_2^2}{x_2 D_{13}} + \frac{\omega_3^2}{x_3 D_{12}}}{\frac{x_1}{D_{12} D_{13}} + \frac{x_2}{D_{12} D_{23}} + \frac{x_3}{D_{13} D_{23}}}$	(D)
	$D_{12} = \frac{\frac{\omega_1(\omega_2 + \omega_3)}{x_1 D_{23}} + \frac{\omega_2(\omega_1 + \omega_3)}{x_2 D_{13}} - \frac{\omega_3^2}{x_3 D_{12}}}{\frac{x_1}{D_{12} D_{13}} + \frac{x_2}{D_{12} D_{23}} + \frac{x_3}{D_{13} D_{23}}}$	(E)

Table 24.2-2 Summary¹ of Expressions for the $D_{\alpha\beta}$ in Terms of the $D_{\alpha\beta}$. [Note: Additional entries can be generated by cyclic permutation of the indices. See the original references for four-component systems.]

Binary:	$D_{12} = \frac{x_1 x_2}{\omega_1 \omega_2} D_{12} = -\frac{x_1 x_2}{\omega_2^2} D_{11} = -\frac{x_1 x_2}{\omega_1^2} D_{22}$	(A)
Ternary:	$D_{12} = \frac{x_1 x_2}{\omega_1 \omega_2} \frac{D_{12} D_{33} - D_{13} D_{23}}{D_{12} + D_{33} - D_{13} - D_{23}}$	(B)

معادله (C) از جدول (24.2-1) را می توان برای مخلوط های دوگانه $D_{\alpha\beta}$ و $D_{\alpha,\beta}$ به کاربرد با این تفاوت که فاکتورهای تابع غلظت است. به هر حال این عملیات را می توان به همان صورت تعیین کرد که برای توزیع چگونگی آن از معادله (24.2-3) با در نظر گرفتن علامت منفی به کار می بریم. ما حالا حالت توضیح داده شده برای نتایج نهایی مفید در این بخش را در مقاله² آثار حل مسائل نفوذ در نظر می گیریم. برای نفوذ چند ترکیبی در گاز یا مایع با ترکیب معادلات (24.2-8) و (24.1-8) [رجوع کنید به اولین (توجه) که در صفحه دوم بیان کرده ام] داریم:

$$\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{x_{\alpha} x_{\beta}}{D_{\alpha\beta}} (V_{\alpha} - V_{\beta}) = -x_{\alpha} \nabla \ln a_{\alpha} - \frac{1}{CRT} \left[(\phi_{\alpha} - \omega_{\alpha}) \nabla p - p_{\alpha} g_{\alpha} + \omega_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N p_{\beta} g_{\beta} \right]$$

$$\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{x_{\alpha} x_{\beta}}{D_{\alpha\beta}} \left(\frac{D_{\alpha}^T}{p_{\alpha}} - \frac{D_{\beta}^T}{p_{\beta}} \right) (\nabla \ln T) \quad (24.2-8)$$

C: 24
P: 4

$\alpha = 1, 2, \dots, N$

ترجمه کتاب Bird

این معادلات برای عبارات مختلف سرعت مولکولی $V_\alpha - V_\beta$ نوشته شده است. معادلات (D) تا (I) از جدول (17.8-1) را می توان بعدها برای نوشتن معادله هرشارجری باهولی استفاده کرد:

Table 17.8-1 Notation for Mass and Molar Fluxes*

Quantity	With respect to stationary axes	With respect to mass average velocity v	With respect to molar average velocity v*
Velocity of species α (cm/s)	v_α (A)	$v_\alpha - v$ (B)	$v_\alpha - v^*$ (C)
Mass flux of species α (g/cm ² s)	$n_\alpha = \rho_\alpha v_\alpha$ (D)	$j_\alpha = \rho_\alpha (v_\alpha - v)$ (E)	$j_\alpha^* = \rho_\alpha (v_\alpha - v^*)$ (F)
Molar flux of species α (g-moles/cm ² s)	$N_\alpha = c_\alpha v_\alpha$ (G)	$J_\alpha = c_\alpha (v_\alpha - v)$ (H)	$J_\alpha^* = c_\alpha (v_\alpha - v^*)$ (I)
Sums of mass fluxes	$\sum_{\alpha=1}^N n_\alpha = \rho v$ (J)	$\sum_{\alpha=1}^N j_\alpha = 0$ (K)	$\sum_{\alpha=1}^N j_\alpha^* = \rho(v - v^*)$ (L)
Sums of molar fluxes	$\sum_{\alpha=1}^N N_\alpha = cv^*$ (M)	$\sum_{\alpha=1}^N J_\alpha = c(v^* - v)$ (N)	$\sum_{\alpha=1}^N J_\alpha^* = 0$ (O)
Relations between mass and molar fluxes	$n_\alpha = M_\alpha N_\alpha$ (P)	$j_\alpha = M_\alpha J_\alpha$ (Q)	$j_\alpha^* = M_\alpha J_\alpha^*$ (R)
Interrelations among mass fluxes	$n_\alpha = j_\alpha + \rho_\alpha v$ (S)	$j_\alpha = n_\alpha - \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N n_\beta$ (T)	$j_\alpha^* = n_\alpha - \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N \frac{M_\beta}{M} n_\beta$ (U)
Interrelations among molar fluxes	$N_\alpha = J_\alpha^* + c_\alpha v^*$ (V)	$J_\alpha = N_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^N N_\beta$ (W)	$J_\alpha^* = N_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^N N_\beta$ (X)

* Entries in the shaded boxes, involving the "hybrid fluxes" j_α^* and J_α , are seldom needed; they are included only for the sake of completeness.

اگر یکی از درخواستهای تعیین شده در یکی از اجزاء لا به صورت ویژه وجود دارد. (به عنوان مثال در حال) سپس معادله (24.2.8) را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\sum_{\beta=1}^N \frac{x_\alpha x_\beta}{D_{\alpha\beta}} (V_\alpha - V_\beta) = -x_\alpha \nabla \ln a_\alpha - \frac{1}{CRT} \left[(\phi_\alpha - \omega_\alpha) \nabla P - \rho_\alpha g_\alpha + \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N \rho_\beta g_\beta \right]$$

$$-\sum_{\beta=1}^N \frac{x_\alpha x_\beta}{D_{\alpha\beta}} \left(\frac{D_\beta^T}{\rho_\beta} - \frac{D_\alpha^T}{\rho_\alpha} \right) (\nabla \ln T) \quad \alpha=1, 2, \dots, N \quad (24.2.9)$$

اگر معادله (24.2-8) را در نظر بگیرد $\frac{N(N-1)}{2}$ نفوذ معادله $D_{\alpha\beta}$ و $D_{\alpha\alpha}$ ظاهر می گردد، بنابراین تعریف هم نمی شود. به هر حال معادله (24.2-9) $\frac{N(N+1)}{2}$ نفوذ متقابل دارد، اما $D_{\alpha\alpha}$ (N از آنجا)

ترجمه کتاب Bird

حالا ظاهر می شود و از اینرو او را برای روابط معوری به صورت زیر به کار می بریم :

$$\sum_{\alpha} \left(\frac{x_{\alpha}}{D_{\alpha\beta}} \right) = 0$$

که مجموع تمام آنها α می شود. معادله (24.2-9) بار روابط معوری معادل رابطه (24.2-8) است و هر معادلات کلی استقامت - ماکسول معادل با معادلات کلی در کنار معادله (24.2-3) برای روابط معوری است.

در نفوذ چند ترکیبی در گاز با دانسیته کم التویته را می توان با در صورت تبدیل مولی جابجا کردن به یک تعین بسیار خوب رسید ، $D_{\alpha\beta}$ را می توان به وسیله $D_{\alpha\beta}$ جایگزین کرد. نفوذ پذیری دوگانه برای تمام اجزای دو قایم مخلوط بیان می شود. از زمانی که مقادیر مختلف $D_{\alpha\beta}$ وابستگی مستقیمی با غلظت پیدا کند $D_{\alpha\beta}$ وابستگی زیادی به غلظت پیدا می کند. در اینجا ترجیح داده می شود از معادله استقامت - ماکسول (24.2-4) علاوه بر حالت Fick (24.2-3) استفاده گردد.

برای نفوذ دوگانه در گاز یا مایع، معادله (C) از جدول (24.2-1) و معادله (17B.3-1) [بعد از بیان J_A^* آن را در قالب توجه] بیان می کنیم] می توان با استفاده از معادله (24.2-8) ساده شده راه صورت زیر نوشت :

$$J_A^* = -C D_{AB} \left[x_A \nabla \ln a_A + \frac{1}{C R T} \left[(\phi_A - \omega_A) \nabla P - \rho \omega_A \omega_B (g_A - g_B) \right] + K \nabla \ln T \right] \quad (24.2-10)$$

توجه
 ω_A

* روابط بین شماره در سیستم دوگانه: در توضیح واحد جرمی و واحد مولی در یک سیستم دوگانه

$$\frac{J_A}{\rho \omega_A \omega_B} = \frac{J_A^*}{C x_A x_B}$$

داریم :

در این معادله می توان نسبت نفوذ دهایی را به صورت زیر بیان کرد :

$$K_T = \frac{-D_A^T}{\rho \tilde{D}_{AB}} = + \left(\frac{D_A^T}{\rho D_{AB}} \right) \left(\frac{x_A x_B}{\omega_A \omega_B} \right)$$

دیگر کمیت هایی را که به طور همزمان می توان در نظر گرفت نفوذ دهایی α_T و ثابت Soret β_T است که به صورت زیر تعریف می شود.

$$K_T = \alpha_T x_A x_B = \beta_T x_A x_B T$$

برای گاز α_T غالباً وابسته به ترکیبات است و β_T که این ترکیبات ترجیحاً برای مایعات بیان می گردد. هنگامی که K_T مثبت است جزء A منتقل به ناحیه خنک تر می شود، و هنگامی که منفی

است، جزء A منتقل به ناحیه گرم‌تر می‌شود. بعضی از مقادیر نمونه k_T برای گازها و مایعات در جدول (3-24.2) بیان شده است:

Table 24.2-3 Experimental Thermal Diffusion Ratios for Liquids and Low-Density Gas Mixtures

Liquids: ^a			
Components A-B	T (K)	x_A	k_T
$C_2H_2Cl_4-n-C_6H_{14}$	298	0.5	1.08
$C_2H_4Br_2-C_2H_4Cl_2$	298	0.5	0.225
$C_2H_2Cl_4-CCl_4$	298	0.5	0.060
CBr_4-CCl_4	298	0.09	0.129
CCl_4-CH_3OH	313	0.5	1.23
CH_3OH-H_2O	313	0.5	-0.137
$cyclo-C_6H_{12}-C_6H_6$	313	0.5	0.100
Gases:			
Components A-B	T (K)	x_A	k_T
Ne-He ^b	330	0.80	0.0531
		0.40	0.1004
N ₂ -H ₂ ^c	264	0.706	0.0548
		0.225	0.0663
D ₂ -H ₂ ^d	327	0.90	0.0145
		0.50	0.0432
		0.10	0.0166

برای مخلوط دوگانه در گازهای رقیق برای یافتن اجزای تجربی برای عملکردهایی با وزن بسیار زیاد معمولاً در نواحی سردتر امکان پذیر است. اگر وزن مولکولی حدوداً برابر باشد معمولاً اجزای با قطر مولکولی بزرگ‌تر به این ناحیه منتقل می‌شود. در بعضی مواقع تغییرات نسبت نفوذ دمایی در دماهای پائین‌تر تعیین کرده است.

مثال 24.2-1 نفوذ دمایی وستون Clusius-Dickel :

در این مثال نفوذ مولر یک جزء برای گرادیان دما توضیح داده می‌شود. برای بیان این پدیده ما سیستم نشان داده شده در شکل (1-24.2) را در نظر می‌گیریم:

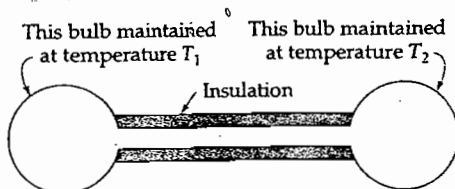


Fig. 24.2-1. Steady-state binary thermal diffusion in a two-bulb apparatus. The mixture of gases A and B tends to separate under the influence of the thermal gradient.

۲ حباب که به هم دیگر به وسیله یک لوله عایق با قطر کم متصل هستند با مخلوطی از گاز ایده‌آل که دارای ترکیبات A و B می‌باشند. حباب‌ها دارای دماهای T_1 و T_2 هستند و قطر عایق لوله رابط این قدر است که گرما از آن خارج نگردد. سیستم مورد بررسی در حالت Steady State است. با گاز A در یکسوی لوله غنی شده

C: 24
P: 7

و در سوی دیگر گاز A موجود نیست. توزیع $x_{A1} - x_{A2}$ برای اختلاف بین تبدیل در هر دو سوی در ۲ انتهای لوله را تعیین کنید:

بعد از رسیدن به حالت Steady State هیچ جابجایی A و B نداریم و $J_A^* = 0$ می شود. اگر محور اول را در جهت Z در نظر بگیریم سپس معادله (24.2-10) به صورت زیر درمی آید:

$$\frac{dX_A}{dz} + \frac{K_T}{T} \frac{dT}{dz} = 0 \quad (24.2-11)$$

در اینجا الکتویته Q_A را با در صد تبدیل مولی X_A جا نشین می کنیم که برای مخلوط گاز ایده آل ظاهر می گردد. معمولاً جداسازی را با دستگاه نوع کوچک در نظر می گیرند. ما می توانیم اثر ترکیبات K_T را نادیده بگیریم و با انگیزه گیری داریم:

$$X_{A_2} - X_{A_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{K_T}{T} dT \quad (24.2-12)$$

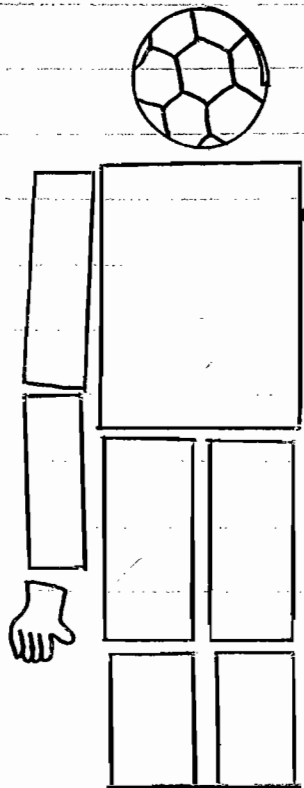
بنابراین وابستگی K_T به T به صورت کاعل است. معمولاً متوسط است که K_T را برای بعضی از دماهای میانگین T_m ثابت در نظر می گیریم. معادله (24.2-12) به طور تخمینی به صورت زیر بیان می شود:

$$X_{A_2} - X_{A_1} = -K_T(T_m) \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (24.2-13)$$

دماهای میانگین هم به صورت زیر در دست می آید:

$$T_m = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (24.2-14)$$

معادله های (24.2-13) و (24.2-14) برای تخمین مرتبه نفوذ دما می بسیار مفید است. مگر اینکه گرادیان دما بسیار زیاد باشد. از این رو نتایج درست آرد ترکیبی از نفوذ دما می با جابجایی آزاد بین دو دیواره عمودی که یک دیواره گرم و دیگری سرد است. جریان گرما صعود می کند و سرعت سقوط می نماید. جریان بالاتر غنی تر از ترکیبی است که در اصطلاح به آن A می گویند و در پایین ترکیبی است که به آن B گفته می شود. این وسیله را که به کار می بریم ستون Clusius — Dickel می گویند. با اتصال تعداد زیادی از این لوله ها به هم دیگر (آبشاری) امکان جداسازی فراهم می شود. نسبت نفوذ دما می همچون می تواند برای اثر Dufour تعیین شود. اما آنالیز تجربی در این مساله و خطاهای ایجاد شده در آن کار را مشکل تر می کند.



آنچه در این بخش آمده است :
 بخش 24.2 از کتاب Transport Phenomena
 نوشته Bird (Second Edition)
 صفحات 767 تا 772 است. این بخش از
 کتاب توسط « مسعود زمانی »
 ترجمه گردیده است.

یادداشت انتقال هگلول آزاد (انتقال جرم در کانالهای حفره‌ها)

انتقال در گازهای رقیق شده عملاً در جریان Knudsen برای لوله‌های بلند مرسوم

به شعاع a فرمول Knudsen به صورت زیر بدست می‌آید:

$$N_A = \frac{-\lambda a}{3} \frac{1}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \frac{dP_A}{dz} = \frac{-\lambda a}{3} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \frac{dC_A}{dz}$$

P_A فشار جزئی ویژه A برای هر مخلوط است. نکته معادله بالا حالت انتقال برای

شرایط ویژه حالت محدود شده برای عدم تاثیر پذیری برای دیگران است. بنابراین

مجموع rate جاری W_A درون لوله با مربع شعاع لوله و معکوس جرم وزن مولکولی

رابطه مستقیم دارد. وابستگی وزن مولکولی با قانون گراهام بیان می‌گردد معادله بالا را اینگونه

می‌توان بیان کرد:

$$N_A = -D_{AK} \frac{dC_A}{dz}$$

D_{AK} (نفوذ Knudsen) با D_{AK} است. به هر حال نفوذ D_{AK} گانه ویژه

برای روابط A در سری حفزات که با قانون Fick بیان نمی‌شود توضیح دارد

بنابراین شار مولی معنوی عبارات جانبی نمی‌شود. نتایج D_{AK} می‌تواند برای

بررسی حالات، معنویات عملیات و شعاع a لوله به کار ببریم. برای پدیده‌های طبیعی

کانالهای حفزات متوسط و محدود شده به بیشترین ~~معمولاً~~ سطوح جریان

عبوری برای توزیع شمار که پس از اصلاح آن راه صورت زیر می‌تواند

$$\langle N_A \rangle = D_{AK}^{eff} \frac{dC_A}{dz}$$

در این رابطه داریم:

$$D_{AK}^{eff} = \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) D_{AK}$$

$\langle N_A \rangle$ که شار مولی درجه‌بندی مجموع بقیش عبوری برای حفزات متوسط است

در توضیح ϵ برای فضای مصرفی در مواد متخلخل است و τ عامل پیوستگی است.

اگر چه مدل درست آمده تخصیصی برای توضیح حاصل می‌کنده اما باید مقدار دیگر تجربی طبیعی را برای آن بیان کرد با کمک رابطه Knudsen $D_{AK}^{eff} = \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) D_{AK}$ برای تأثیر نفوذ D_{AK} در روش برای محاسبات عمومی ای از کره‌های غیر متحرک (با گازهای با ابعادهای عظیم) است و با استفاده از تئوری سینتیکی Chapman-Enskog استفاده می‌شود. 24.B-6 نتایج تعیین شده برای حرلهای مناسب برگزیده را نشان می‌دهد.

Chap 24.6
Page: 794

تئوری سینتیکی Chapman-Enskog:

نتایج درست آمده برای جریان پر سرعت می‌آید که برای سرعت و هدایت گرمایی پر سرعت می‌آید.

مطابقت فرمول برای cD_{AB} داریم:

$$cD_{AB} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{\gamma RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \frac{1}{\bar{N} \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}}$$

$$= 2,2646 \times 10^{-5} \sqrt{T \left[\left(\frac{1}{M_A}\right) + \left(\frac{1}{M_B}\right)\right]} \frac{1}{\sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}}$$

با اگر ما C را بجای c برای قانون گاز ایده‌آل $P = CRT$ در نظر بگیریم D_{AB} عبارتست از:

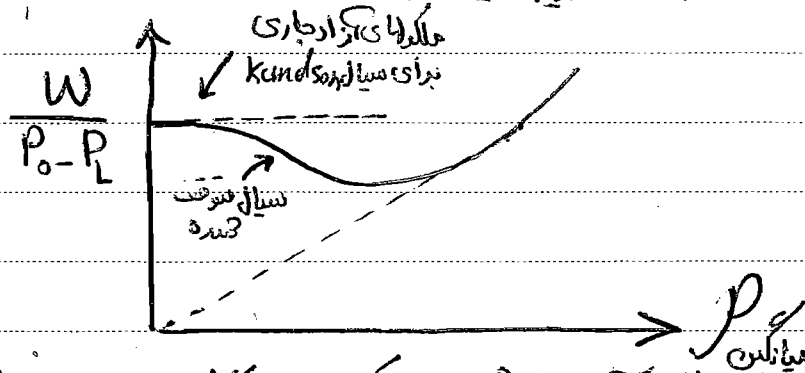
$$D_{AB} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{\gamma (RT)^3}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \frac{1}{\bar{N} P \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}}$$

$$= 0,00185 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \frac{1}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}}$$

پدیده انتقال دانه‌های جامد درون لوله :

PAPCO

مطابق نمودار زیر مقایسه ای برای رژیم سیال جاری درون لوله شده است :



بالا هس فشار در نزدیکی میزان انتقال در آن افزایش پیدا می کند. رفتار گاز در دیواره متوقف می گردد با جابجایی به منطقه هم غیر ساکن، در هر انچه عرضی $v_z = 0$ در دیواره لوله داریم :

$$v_z = -3 \left(\frac{dv_z}{dr} \right) \rightarrow r = R$$

3) ثابت توقف سیال است. با توجه به مقادیر تفاوت که بر اساس معادله فشار با توجه به رابطه $\frac{3}{p}$ وجود دارد که 3 هم ثابت است. Rate جریان جرمی آن عبارتست از :

$$W = \frac{\pi (P_0 - P_L) R^4 \rho_{av}}{8 \mu L} \left(1 + \frac{4}{R} \left(\frac{P}{\rho_{av}} \right) \right) \rightarrow \left(\frac{P}{\rho_{av}} = \frac{1}{p} (P_0 + P_L) \right)$$

همچنین اگر فشار کاهش پیدا کند رژیم جریان که برای قسیر ازاد عملیتهای گاز برای شعاع گسترده لوله در (Kundson Flow) در این رژیم از رابطه زیر بدست می آید :

$$W = \sqrt{\frac{\gamma m}{\pi K T}} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right)$$

m جرم مولی، K ثابت بولتزمان است. در بدست آوردن این رابطه فرض شده است که برخورد عملیتهای گاز به دیواره به صورت نفوذی است.

obno xious

Chap. 2
Page 66

فصل پنجم

آنالیز ابعادی و تشابه دینامیکی

آنالیز ابعادی و تشابه دینامیکی

پارامترهای بدون بعد، فهم ما را درباره پدیده‌های ناشی از جریان سیال عمیق‌تر می‌سازند. بسیاری از پارامترهای بدون بعد را می‌توان نسبت دو نیروی سیال دانست. مقدار نسبی این نسبت‌ها، نشان‌دهنده اهمیت نسبی یکی از نیروها نسبت به دیگری است.

تشابه ابعادی و نسبت‌های بی‌بعد

در مکانیک سیالات همیشه برای حل مسایل عملی طراحی به نتایج تئوری و آزمایشگاهی احتیاج داریم. با گروه بندی مقادیر مهم به صورت پارامترهای بدون بعد، این امکان وجود دارد که تعداد متغیرهای موجود را کاهش داد و این نتایج فشرده را برای تمام حالات مشابه، اعتبار بخشید.

معادله حرکت $F = ma$ برای یک ذره سیال، شامل تمام انواع نیروهای عمل‌کننده از قبیل نیروهای ثقل، فشار، لزجت، کشسانی و کشش سطحی می‌باشد. مجموع این نیروها برابر با ma خواهد بود که ma همان نیروی اینرسی است. همانند تمام معادلات فیزیکی باید تمام عبارات دارای ابعاد یکسان باشند. در این حالت خاص این بعد برابر نیرو است. تقسیم عبارات معادله بر یکی از عبارات (نیروها)، معادله را بدون بعد خواهد ساخت.

آحاد و ابعاد

ابعاد مکانیکی عبارتند از: نیرو، طول و زمان. این ابعاد بوسیله قانون دوم حرکت نیوتن به هم ارتباط می‌یابند:

$$F = ma$$

آحاد نیرو و جرم در فصل اول تشریح شد. شکل ابعادی قانون دوم حرکت نیوتن به صورت زیر می‌باشد:

$$F = MLT^{-2}$$

جدول (۱-۵) نمایانگر بعضی از معادلات مورد استفاده در جریان سیالات و نمادها و ابعاد این معادلات است. برای پرهیز از اشتباه، درجه حرارت با T' نشان داده شده است.

جدول ۱-۵- ابعاد کمیت فیزیکی مورد استفاده در مکانیک سیالات

ابعاد	نماد	کمیت
L	l	طول
T	t	زمان
M	m	جرم
MLT^{-2}	F	نیرو
LT^{-1}	V	سرعت
LT^{-2}	a	شتاب
L^2	A	سطح
L^2T^{-1}	Q	دبی تخلیه
$ML^{-1}T^{-2}$	p	فشار
LT^{-2}	g	ثقل
ML^{-3}	ρ	چگالی
$ML^{-2}T^{-2}$	γ	وزن مخصوص
$ML^{-1}T^{-1}$	μ	لزجت دینامیک
L^2T^{-1}	ν	لزجت سینماتیک
MT^{-2}	σ	کشش سطحی
$ML^{-1}T^{-2}$	K	مدول حجمی الاستیسیته
θ	T'	درجه حرارت
ML^{-3}	C	غلظت جرمی
$MLT^{-2}\theta^{-1}$	k	قابلیت هدایت حرارتی
L^2T^{-1}	α	ضریب نفوذ حرارتی
L^2T^{-1}	\mathcal{D}	ضریب نفوذ جرمی
$L^2T^{-2}\theta^{-1}$	c_p	ظرفیت حرارتی
T^{-1}	K_1	سرعت واکنش

قضیه (II)

از این تئوری برای بدست آوردن روابط برحسب پارامترهای بدون بعد استفاده می‌شود. تئوری باکینگهام Π ثابت می‌کند که در یک مسأله فیزیکی که n پارامتر و m بعد وجود دارد، مقادیر را می‌توان به صورت $n - m$ پارامتر بدون بعد مستقل مرتب کرد. فرض کنید $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ پارامترهای مورد نظر از قبیل فشار، لزجت، سرعت و غیره باشند که در یک سیستم متأثر از هم می‌باشند. مثلاً فرض کنید که هدف محاسبه تغییرات فشار در یک لوله برحسب طول لوله، قطر لوله، دبی حجمی، ویسکوزیته و ... باشد. طریقه انتخاب این پارامترها دلخواه بوده ولی بایستی توجه کنیم که در سیستم تأثیر داشته باشند، هرچند که

اگر تأثیری نداشته باشند خود به خود حذف می‌شوند. توجه داشته باشید که در انتخاب پارامترها حساسیت به خرج ندهید و هر پارامتری که به ذهنتان می‌رسد را وارد نمایید. اگر مشخص شده باشد که تمام مقادیر فوق برای حل مسأله مهم هستند، باید رابطه تابع‌گونه‌ای به شکل زیر وجود داشته باشد:

$$F(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n) = 0$$

اگر Π_1, Π_2, \dots نمایانگر گروه‌های بدون بعد مربوط به پارامترهای A_1, A_2, A_3, \dots باشند و m بعد وجود داشته باشد، معادله به شکل زیر وجود خواهد داشت:

$$f(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_{n-m}) = 0$$

روش تعیین پارامترهای π این است که از پارامترهای A تعداد m تا را (که معمولاً دارای m بعد متفاوت می‌باشند) انتخاب می‌کنیم و سپس برای هر Π ، پارامترهای فوق را به عنوان متغیرهای تکراری همراه با یک پارامتر غیر تکراری از A ، استفاده کنیم. لذا هر Π دارای $m + 1$ عضو می‌باشد که m تعداد ابعاد می‌باشد و همچنین تعداد پارامترهای تکراری m عضو می‌باشد. اگر n پارامتر شامل m بعد را در نظر بگیریم، در کل $n - m$ عدد بدون بعد Π خواهیم داشت.

فرض کنید A_1, A_2, A_3, \dots نمایانگر متغیرهای سیستم شامل سه بعد M و L و T باشند، بنابراین هر Π دارای چهار عضو می‌باشد که به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\Pi_1 = A_1^{x_1} A_2^{y_1} A_3^{z_1} A_4$$

$$\Pi_2 = A_1^{x_2} A_2^{y_2} A_3^{z_2} A_5$$

$$\vdots$$

$$\Pi_{n-m} = A_1^{x_{n-m}} A_2^{y_{n-m}} A_3^{z_{n-m}} A_n$$

در معادلات فوق A ها بر حسب بعد خود نوشته شده و در نهایت توان‌ها طوری تعیین می‌شوند که هر Π بدون بعد باشد، یعنی توان‌های M و L و T برابر با صفر در نظر گرفته می‌شوند. هر یک از Π ها متحد با $M^0 L^0 T^0$ قرار داده می‌شود. اگر تنها دو بعد وجود داشته باشد، بایستی دو عدد از پارامترهای A را به عنوان متغیرهای تکراری انتخاب کرد. به طور خلاصه می‌توان گفت که n پارامتر شامل m بعد دارای $n - m$ عدد بدون بعد Π می‌باشد که تعداد پارامترهای هر Π برابر $m + 1$ بوده و تعداد پارامترهای تکراری نیز برابر m است. مثال:

اگر دبی درون یک لوله موئین به قطر، لزجت و افت فشار در واحد طول بستگی داشته باشد. شکل معادله را پیدا کنید. در جدول زیر مقادیر و ابعاد مربوطه ارائه شده است.

کمیت	نماد	ابعاد
دبی	Q	$L^3 T^{-1}$
افت فشار در واحد طول	$\frac{\Delta P}{L}$	$ML^{-2} T^{-2}$
قطر	D	L
لزجت دینامیک	μ	$ML^{-1} T^{-1}$

$$F(Q, \frac{\Delta P}{L}, D, \mu) = 0 \quad \text{لذا}$$

از سه بعد استفاده شده و لذا یک عدد بدون بعد بیشتر نداریم. با استفاده از چهار پارامتر، یک Π به دست خواهد آمد، لذا داریم:

$$\Pi = Q^{x_1} \left(\frac{\Delta P}{L} \right)^{y_1} D^{z_1} \mu$$

با جایگزین کردن ابعاد مقادیر فوق خواهیم داشت:

$$\Pi = \left(L^3 T^{-1} \right)^{x_1} \left(ML^{-2} T^{-2} \right)^{y_1} L^{z_1} \cdot ML^{-1} T^{-1} \equiv M \dot{L} \dot{T}$$

توان‌های هر بعد باید در دو طرف یکسان باشد. ابتدا برای L داریم:

$$3x_1 - 2y_1 + z_1 - 1 = 0$$

و برای M و T خواهیم داشت

$$y_1 + 1 = 0$$

$$-x_1 - 2y_1 - 1 = 0$$

از حل سه معادله فوق خواهیم داشت:

$$x_1 = 1, \quad y_1 = -1, \quad z_1 = -4$$

در نتیجه:

$$\Pi = \frac{Q\mu}{D^4 \frac{\Delta P}{L}}$$

بعد از حل رابطه فوق برای Q داریم:

$$Q = C \frac{\Delta P}{L} \frac{D^4}{\mu}$$

تحلیل‌های ابعادی فوق اطلاعاتی در مورد مقدار ثابت عددی بعد C نمی‌دهد. آزمایش (یا تحلیل) نشان می‌دهد که مقدار آن چه قدر است. هرگاه از تحلیل ابعادی استفاده می‌شود، باید متغیرهای مسأله شناخته شده باشند. در مثال فوق اگر به جای لزجت دینامیکی از لزجت سینماتیکی استفاده می‌شود، فرمول به دست آمده غلط بود. در این قسمت در مورد گروه‌های بدون بعد توضیحاتی ارائه می‌شود.

ضریب فشار^۹
 ضریب فشار $\left(\frac{\Delta P}{\rho v^2} \right)$ برابر با نسبت فشار به فشار دینامیکی می‌باشد. وقتی این مقدار در مساحت سطح

ضرب شود، نتیجه حاصل برابر با نسبت نیروی فشاری به نیروی اینرسی است.

عدد رینولدز (Reynolds)

عدد رینولدز $\frac{\rho v d}{\mu}$ برابر با نسبت نیروهای اینرسی به نیروهای لزجی است. عدد رینولدز بحرانی، مشخص‌کننده نوع جریان در لایه‌های مرزی و اطراف جسم غوطه‌ور می‌باشد. برای محاسبه افت‌ها و

نیروهای مقاوم نیز عدد رینولدز اهمیت دارد. در جریان‌های تراکم‌پذیر، معمولاً اهمیت عدد ماخ بیشتر از عدد رینولدز است.

عدد فرود (Froude)

اگر ارتفاع مایع در یک کانال باز y و یا L و سرعت مایع V باشد، عدد فرود به صورت $\frac{V}{\sqrt{gy}}$ و یا $\frac{V}{\sqrt{gL}}$ تعریف می‌شود. عدد فرود $\frac{V}{\sqrt{gy}}$ هرگاه مجذور گردد و در ρA ضرب و بر آن تقسیم شود برابر نسبت نیروی دینامیکی (اینرسی) به وزن خواهد شد. در جریان مایعاتی که سطح باز دارند (کانال‌های باز) عدد فرود اهمیت دارد. این عدد در محاسبات پرش هیدرولیکی، طراحی سازه‌های هیدرولیکی و طراحی کشتی مفید است. هر جا سخن از موج باشد عدد فرود اهمیت پیدا می‌کند. $Fr > 1$ ، $Fr = 1$ و $Fr < 1$ به ترتیب مبین جریانهای مافوق بحرانی، بحرانی و مادون بحرانی می‌باشند. عدد Fr به شکل $\frac{V^2}{gL}$ نیز تعریف می‌شود.

عدد ماخ (Mach)

عدد ماخ برابر نسبت نیروهای اینرسی به نیروهای تراکم‌پذیر می‌باشد و برابر $\frac{V}{C}$ می‌باشد، که V سرعت سیال و C سرعت صوت در سیال می‌باشد. اگر K برابر ضریب کشسانی حجمی باشد، سرعت صوت در یک مایع با رابطه $\sqrt{\frac{K}{\rho}}$ و در گاز کامل با رابطه $C = \sqrt{kRT}$ محاسبه می‌شود که $R = \frac{R}{M}$ و $k = \frac{C_p}{C_v}$ ضریب اتمیسیته گاز می‌باشد که به عنوان مثال برای هوا $1/4$ است. عدد ماخ همچنین نسبت نیروهای اینرسی به نیروهای کشسانی است. عدد ماخ نسبت انرژی جنبشی جریان به انرژی داخلی سیال را نیز نشان می‌دهد. وقتی سرعت‌ها نزدیک یا بیشتر از سرعت‌های صوت موضعی باشند، عدد ماخ مهمترین پارامتر ارتباطی می‌باشد. برای انواع سیالات بسته به عدد ماخ می‌توان در مورد تراکم‌پذیری و یا تراکم‌ناپذیری سیال نظر داد. با توجه به تعریف عدد ماخ $M = \frac{V}{C}$ و $C = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}$ ، برای سیال تراکم‌ناپذیر $d\rho = 0$ و $C = \infty$ می‌شود، لذا عدد ماخ به سمت صفر میل می‌کند. با توجه به توضیح بالا محدوده عدد ماخ برای انواع سیالات به شکل زیر خلاصه می‌گردد:

اگر	$N_M \ll 1 \Rightarrow$	سیال تراکم‌ناپذیر Incompressible fluid
اگر	$0.1 < N_M < 0.3 \Rightarrow$	تقریباً تراکم‌پذیر Slightly Compressible
اگر	$N_M > 0.3 \Rightarrow$	سیال تراکم‌پذیر Compressible fluid

عدد وبر

عدد وبر $\frac{V^2 L \rho}{\sigma}$ نسبت نیروهای اینرسی به نیروهای کشش سطحی را نشان داده و در سطح مشترک گاز -

مایع و یا مایع - مایع و نیز در هنگامی که این سطوح مشترک در تماس با مرز می‌باشند، اهمیت خواهد داشت. عدد وبر به صورت $\frac{V}{\sqrt{\frac{\sigma}{\rho L}}}$ نیز نشان داده می‌شود. کشش سطحی باعث ایجاد موج‌های کوچک (موتین) و تولید

قطره می‌شود. هرگاه سرریزها (Weir) و روزنه‌ها (Orific) دارای هد کمی باشند، کشش سطحی بر روی آن تأثیر خواهد گذاشت. در جریان‌های چند فازی عدد وبر اهمیت بسیار زیادی دارد.

قضیه Π : انتقال حرارت و جرم

روش باکینگهام (مدل Π) را می‌توان به حالت‌های انتقال حرارت و جرم نیز تعمیم داد. مثال زیر نشان‌دهنده کاربرد مدل حرارتی است.

می‌خواهیم گروه‌ها بدون بعدی را بیابیم که حرارت دفع شده از طریق یک لوله مبدل حرارتی نسبت به سایر عوامل و متغیرها را در بر داشته باشد. متغیرهایی که فرض می‌شوند عبارتند از: قطر لوله D ، چگالی سیال ρ ، لزجت μ ، ظرفیت حرارتی C_p ، سرعت V ، ضریب انتقال حرارت h و قابلیت هدایت حرارتی K . ضریب انتقال حرارت دارای ابعاد $(MT^{-2}\theta)$ است. چون هفت متغیر و چهار بعد مستقل داریم (θ, T, L, M) . لازم است سه گروه بدون بعد دیگر به دست آوریم. اگر D و μ و K و V به عنوان پارامترهای تکرار شونده انتخاب شوند، مجموعه معادلات زیر را خواهیم داشت:

$$\Pi_1 = D^{x_1} \mu^{y_1} V^{z_1} K^{w_1} C_p$$

$$\Pi_2 = D^{x_2} \mu^{y_2} V^{z_2} K^{w_2} \rho$$

$$\Pi_3 = D^{x_3} \mu^{y_3} V^{z_3} K^{w_3} h$$

هر یک از پارامترها را برحسب ابعاد آن نوشته و در نهایت، توان هر یک از Π ها را متحد با $M^0 L^0 T^0 \theta^0$ قرار می‌دهیم، لذا داریم:

$$L : x_1 - y_1 + z_1 + w_1 = 0$$

$$M : -y_1 + z_1 + w_1 + 1 = 0$$

$$T : -y_1 - z_1 - 2w_1 - 2 = 0$$

$$\theta : -w_1 - 1 = 0$$

پس از حل این معادلات خواهیم داشت:

$$x_1 = 1 \quad \text{و} \quad y_1 = z_1 = 0 \quad \text{و} \quad w_1 = -1$$

دو عدد دیگر را می‌توان به نحو مشابه یافت:

$$\Pi_1 = \frac{\mu C_p}{K}$$

$$\Pi_2 = \frac{\rho D V}{\mu} = \frac{D V}{\nu}$$

Π_3 به عنوان عدد رینولدز شناخته می‌شود و گروه جدید Π_3 عدد ناسلت Nu نامیده می‌شود و Π_1 عدد

پرانتل نامیده می‌شود که تعاریف آنها را در انتقال حرارت خواهید دید.

$$Nu = f(Re, Pr)$$

عدد دامکولر

D_N به سادگی بیانگر توان تبدیل شیمیایی یا بیولوژیکی به تغییر غلظت جرمی است که به واسطه جابجایی و حرکت افقی یک توده سیال صورت می‌گیرد.

تشابه، مطالعه مدل‌ها

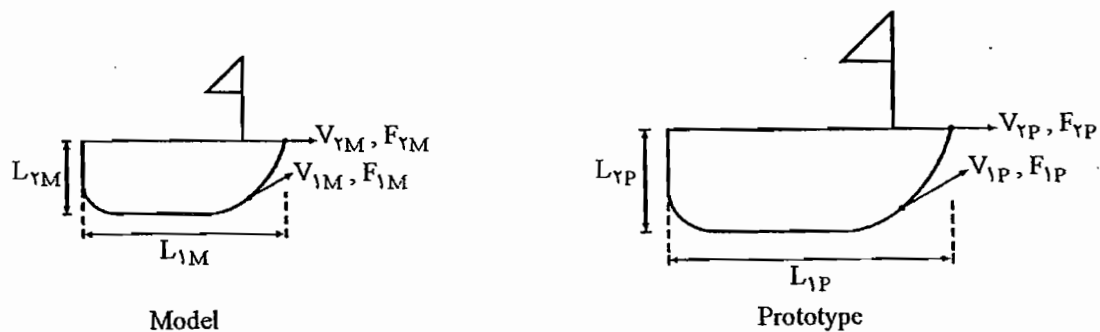
برای طراحی و در نهایت ساخت یک دستگاه (سیستم) لازم است که ابتدا کلیه محاسبات و طرح‌ها روی یک مدل آزمایشگاهی انجام شود و سپس در مقیاس صنعتی اجراء شود که البته قبل از آن در مقیاس نیمه صنعتی نیز طرح را اجراء می‌کنند. به نمونه آزمایشگاهی مدل و به نمونه اصلی Prototype گویند. قبل از هر چیزی بایستی تشابهات زیر برای Model و Prototype وجود داشته باشد:

۱- تشابه هندسی (Geometrical Similarity)

۲- تشابه سینماتیکی (Kinematic Similarity)

۳- تشابه دینامیکی (Dynamic Similarity)

در تشابه هندسی بایستی مدل و پروتوتایپ از نظر هندسی تشابه داشته باشند، یعنی ابعاد متناظر در مدل و پروتوتایپ متناسب باشند. با توجه به شکل (۱-۵) داریم:



شکل (۱-۵)

$$\frac{L_{1M}}{L_{1P}} = \frac{L_{2M}}{L_{2P}} = \text{ثابت}$$

به نسبت فوق مقیاس گفته می‌شود.

در تشابه سینماتیکی سرعت‌ها در نقاط متناظر متناسب اند. تا جسم تشابه هندسی نداشته باشد، تشابه سینماتیکی ندارد. با توجه به شکل (۱-۵) داریم:

$$\frac{V_{1M}}{V_{1P}} = \frac{V_{2M}}{V_{2P}} = \text{ثابت}$$

در تشابه دینامیکی نیروها در نقاط متناظر مدل و پروتوتایپ متناسب اند، یا نسبت نیروها در نقاط متناظر

یکی است و داریم:

$$\frac{F_{1M}}{F_{1P}} = \frac{F_{2M}}{F_{2P}} = \text{ثابت}$$

تا جسمی تشابه سینماتیکی نداشته باشد، تشابه دینامیکی ندارد. لذا جسمی که تشابه دینامیکی دارد، تشابه سینماتیکی و هندسی را نیز داراست. از تشابه دینامیکی نتیجه می‌شود که کلیه اعداد بدون بعد در مدل و پروتوتایپ بایستی یکسان باشند، به عنوان مثال داریم:

$$\frac{(نیروی اینرسی)_{مدل} \equiv m}{(نیروی ویسکوز)_{m}} = \frac{(نیروی اینرسی)_{p}}{(نیروی ویسکوز)_{p}} \Rightarrow \frac{(نیروی اینرسی)_{m}}{(نیروی ویسکوز)_{m}} = \frac{(نیروی اینرسی)_{p}}{(نیروی ویسکوز)_{p}}$$

$$\Rightarrow (عدد رینولدز)_{m} = (عدد رینولدز)_{p}$$

همانطور که مشاهده کردید از تشابه دینامیکی نتیجه شد که کلیه اعداد بدون بعد در مدل و پروتوتایپ یکسان می‌باشند و داریم:

$$Re_m = Re_p, \quad Fr_m = Fr_p, \quad Ma_m = Ma_p, \quad We_m = We_p$$

از برابری عدد رینولدز برای مدل و پروتوتایپ نتیجه می‌شود که:

$$\frac{\rho_m U_m L_m}{\mu_m} = \frac{\rho_p U_p L_p}{\mu_p}$$

با توجه به رابطه بالا، نیازی نیست که سیال مورد استفاده در مدل با سیال حالت واقعی یکسان باشد، بلکه با توجه به برابری اعداد بدون بعد برای مدل و نمونه اصلی می‌توان سیال مورد استفاده در مدل را انتخاب کرد. همچنین می‌توان با انتخاب یک سیال برای مدل (به دلخواه) نیز محاسبات را انجام داد، به شرطی که با اصول تشابهات منافات نداشته باشد.

در طراحی‌ها عموماً برای کاهش مجهولات و محاسبات، اعداد بدون بعد مهم را در نظر می‌گیرند. از تونل باد برای بررسی و تحقیق خطوط جریان و نیروهای وارده در هنگام عبور جریان بر جسمی که کاملاً در سیال غوطه‌ور است، استفاده می‌شود. نوع آزمایشی که باید انجام شود و تجهیزات موجود، تعیین کننده این است که از چه نوع تونلی باید استفاده شود. چون لزجت سینماتیکی آب حدود یک دهم هواست، تونل باد را می‌توان برای مطالعات مدل در اعداد رینولدز نسبتاً بالا به کار برد. اثرات نیروی کششی در هنگام سقوط اجسام، در تونل باد مطالعه می‌شود، در هنگامی که سرعت هوا خیلی زیاد باشد، چون سیال به حالت تراکم‌پذیر تبدیل می‌شود ($N_M > 0.1$)، باید اثرات تراکم‌پذیری و در نتیجه عدد ماخ را نیز در نظر گرفت.

در جریان پایدار درون لوله‌ها، تنها نیروی اینرسی و لزجت اهمیت دارند. وقتی تشابه هندسی وجود داشته باشد، یکسان بودن اعداد رینولدز مدل و نمونه اصلی باعث ایجاد تشابه دینامیکی می‌گردد.

معمولاً سازه‌هایی از قبیل سرریزها، استخرها و کانال‌ها در معرض نیروهای ثقلی و نیروهای اینرسی قرار می‌گیرد و برابری اعداد فرود مدل و نمونه اصلی باعث تشابه دینامیکی می‌گردد، یعنی:

$$F_{rm} = F_{rp} \Rightarrow \frac{V_M^2}{g_M L_M} = \frac{V_P^2}{g_P L_P}$$

مقاومت آب در مقابل حرکت کشتی، ترکیبی است از نیروهای کششی فشار، اصطکاک سطحی و مقاومت

موج. در مطالعه اصطکاک سطحی باید اعداد رینولدز مدل و نمونه اصلی یکسان باشد ولی در مطالعه مقاومت موج اهمیت عدد فرود (Froude) بیشتر است.

در دستگاه‌هایی نظیر کمپرسور و توربین‌های گازی که سیال تراکم‌پذیر است، عدد ماخ اهمیت دارد. برای قضاوت در مورد اهمیت عدد بی بعد، بایستی شرایط بدقت بررسی شود و هرچه تعداد اعداد بی بعد افزایش یابد محاسبات پیچیده‌تر می‌شود.

در بسیاری موارد معادلات دیفرانسیل را به شکل بی بعد ارائه می‌کنند. برای هر متغیر بایستی عبارتی یافته شود تا متغیر را بی بعد کند. به عنوان مثال اگر بخواهیم معادله Navier-Stokes را بی بعد کنیم، داریم:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

$x^* = \frac{x}{L}$ پارامتر طولی بدون بعد در جهت $x \Rightarrow L$ به عنوان طول مشخصه

$y^* = \frac{y}{L}$ پارامتر طولی بدون بعد در جهت y

$z^* = \frac{z}{L}$ پارامتر طولی بدون بعد در جهت z

$u^* = \frac{u}{u_\infty}$ و $v^* = \frac{v}{u_\infty}$ ، $w^* = \frac{w}{u_\infty}$ موافق‌های بدون بعد سرعت $\Rightarrow u_\infty$ به عنوان سرعت مشخصه ρu_∞^2

نیز به عنوان دو برابر فشار دینامیکی حاصل از جریان یکنواخت بوده و $P^* = \frac{P}{\rho u_\infty^2}$ به صورت P^* تعریف می‌شود،

با توجه به تغییرات فوق و ساده‌سازی‌های مربوطه خواهیم داشت:

$$u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} + w^* \frac{\partial u^*}{\partial z^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial x^*} + \frac{\nu}{u_\infty L} \left(\frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial z^{*2}} \right)$$

که ترم $\frac{\nu}{u_\infty L}$ ، معکوس عدد رینولدز می‌باشد. یکی از کاربردهای روش بی بعدسازی یا نرمال کردن مقیاس، به دست آوردن اعداد بدون بعد است که براساس آنها تشخیص داده می‌شود که اهمیت چه نیروهای بیشتر است.

عباراتی که برای بی بعدسازی از آنها استفاده می‌شود، بایستی از جنس متغیر باشد، مثلاً L از جنس x ، u_∞ از جنس u و ρu_∞^2 از جنس P است.

« به نام خالق یکتا »

فهرست کتاب Sluttery را در این چند صفحه مشاهده می کنید. از این کتاب تنها بخشهایی است که توسط دکتر ارجمند با علامت (✓) مشخص شده است، برای امتحان پایان ترم دارای اهمیت است. می توانید این بخشها را با ترجمه کتاب Sluttery تطبیق و مطالعه بنمایید.

باتشکر - مسعود زمانی

دی ۱۳۸۹

Contents

	Page xv
<i>Preface</i>	
<i>List of Notation</i>	
1 Kinematics	1
1.1 Motion	9
1.2 Frame	9
1.2.1 Changes of Frame	15
1.2.2 Equivalent Motions	18
1.3 Mass	18
1.3.1 Conservation of Mass	18
1.3.2 Transport Theorem	21
1.3.3 Differential Mass Balance	23
1.3.4 Phase Interface	23
1.3.5 Transport Theorem for a Region Containing a Dividing Surface	25
1.3.6 Jump Mass Balance for Phase Interface	25
1.3.7 Stream Functions	26
2 Foundations for Momentum Transfer	28
2.1 Force	28
2.2 Additional Postulates	30
2.2.1 Momentum and Moment of Momentum Balances	30
2.2.2 Stress Tensor	32
2.2.3 Differential and Jump Momentum Balances	33
2.2.4 Symmetry of Stress Tensor	35
2.3 Behavior of Materials	37
2.3.1 Some General Principles	37
2.3.2 Simple Constitutive Equation for Stress	39
2.3.3 Generalized Newtonian Fluid	43
2.3.4 Noll Simple Fluid	48
2.4 Summary	50
2.4.1 Differential Mass and Momentum Balances	50
2.4.2 Stream Function and the Navier-Stokes Equation	55
2.4.3 Interfacial Tension and the Jump Mass and Momentum Balances	58

3	Differential Balances in Momentum Transfer	65
3.1	Philosophy	66
3.2	Complete Solutions	67
3.2.1	Flow in a Tube	67
3.2.2	Flow of a Generalized Newtonian Fluid in a Tube	73
3.2.3	Tangential Annular Flow	78
3.2.4	Wall That Is Suddenly Set in Motion	84
3.2.5	Rotating Meniscus	90
3.3	Creeping Flows	99
3.3.1	Flow in a Cone-Plate Viscometer	101
3.3.2	Flow Past a Sphere	111
3.3.3	Thin Draining Films	116
3.3.4	Melt Spinning	121
3.4	Nonviscous Flows	131
3.4.1	Bernoulli Equation	133
3.4.2	Potential Flow Past a Sphere	136
3.4.3	Plane Potential Flow in a Corner	140
3.5	Boundary-Layer Theory	143
3.5.1	Plane Flow Past a Flat Plate	143
3.5.2	More on Plane Flow Past a Flat Plate	148
3.5.3	Plane Flow Past a Curved Wall	153
3.5.4	Solutions Found by Combination of Variables	158
3.5.5	Flow in a Convergent Channel	162
3.5.6	Flow Past a Body of Revolution	165
3.6	Stability	172
3.6.1	Stability of a Liquid Thread	174
4	Integral Averaging in Momentum Transfer	182
4.1	Time Averaging	182
4.1.1	Time Averages	183
4.1.2	The Time Average of a Time-Averaged Variable	185
4.1.3	Empirical Correlations for $T^{(t)}$	186
4.1.4	Wall Turbulence in Flow Through a Tube	190
4.2	Area Averaging	194
4.2.1	Flow from Rest in a Circular Tube	195
4.3	Local Volume Averaging	197
4.3.1	The Concept	198
4.3.2	Theorem for the Local Volume Average of a Gradient	200
4.3.3	The Local Volume Average of the Differential Mass Balance	203
4.3.4	The Local Volume Average of the Differential Momentum Balance	203
4.3.5	Empirical Correlations for g	205
4.3.6	Summary of Results for an Incompressible Newtonian Fluid	209
4.3.7	Averages of Volume-Averaged Variables	210
4.3.8	Flow through a Packed Tube	211
4.3.9	Neglecting the Divergence of the Local Volume-Averaged Extra Stress	215

4.4	Integral Balances	217
4.4.1	The Integral Mass Balance	218
4.4.2	The Integral Mass Balance for Turbulent Flows	220
4.4.3	The Integral Momentum Balance	222
4.4.4	Empirical Correlations for \mathcal{F} and \mathcal{G}	225
4.4.5	The Mechanical Energy Balance	229
4.4.6	Empirical Correlations for \mathcal{E}	234
4.4.7	Integral Moment-of-Momentum Balance	236
4.4.8	Examples	239
5	Foundations for Energy Transfer	250
5.1	Energy	250
5.1.1	Energy Balance	251
5.1.2	Radiant and Contact Energy Transmission	253
5.1.3	Differential and Jump Energy Balances	256
5.2	Entropy	256
5.2.1	Entropy Inequality	257
5.2.2	Radiant and Contact Entropy Transmission	259
5.2.3	The Differential and Jump Entropy Inequalities	261
5.3	Behavior of Materials	261
5.3.1	Implications of the Differential Entropy Inequality	270
5.3.2	Restrictions on Caloric Equation of State	273
5.3.3	Energy and Thermal Energy Flux Vectors	275
5.3.4	Stress Tensor	277
5.4	Summary of Useful Equations	283
6	Differential Balances in Energy Transfer	283
6.1	Philosophy	284
6.2	Conduction	285
6.2.1	Cooling of a Semi-Infinite Slab: Constant Surface Temperature	287
6.2.2	Cooling a Semi-Infinite Slab: Newton's "Law" of Cooling	290
6.2.3	Cooling a Flat Sheet: Constant Surface Temperature	294
6.3	More Complete Solutions	294
6.3.1	Couette Flow of a Compressible Newtonian Fluid	302
6.3.2	Couette Flow of a Compressible Newtonian Fluid with Variable Viscosity and Thermal Conductivity	309
6.3.3	Rate at Which a Fluid Freezes (or a Solid Melts)	314
6.4	When Viscous Dissipation Is Neglected	316
6.4.1	Natural Convection	324
6.5	No Convection	326
6.6	No Conduction	327
6.6.1	Speed of Propagation of Sound Waves	331
6.7	Boundary-Layer Theory	331
6.7.1	Plane Flow Past a Flat Plate	335
6.7.2	More on Plane Flow Past a Flat Plate	342
6.7.3	Plane Flow Past a Curved Wall	345
6.7.4	Flow Past a Wedge	345

10.3.7	The Local Volume Average of the Overall Differential Mass Balance	597
10.3.8	The Effectiveness Factor for Spherical Catalyst Particles	597
10.4	Still More on Integral Balances	597
10.4.1	The Integral Mass Balance for Species A	603
10.4.2	Empirical Correlations for $J_{(A)}$	604
10.4.3	The Integral Overall Balances	606
10.4.4	Example	609
A	Tensor Analysis	614
A.1	Spatial Vectors	619
A.1.1	Definition**	619
A.1.2	Position Vectors	619
A.1.3	Spatial Vector Fields	621
A.1.4	Basis	621
A.1.5	Basis for the Spatial Vector Fields	622
A.1.6	Basis for the Spatial Vectors	624
A.1.7	Summation Convention	625
A.2	Determinant	626
A.2.1	Definitions	627
A.3	Gradient of Scalar Field	627
A.3.1	Definition**	630
A.4	Curvilinear Coordinates	630
A.4.1	Natural Basis**	632
A.4.2	Dual Basis*	632
A.4.3	Covariant and Contravariant Components*	638
A.5	Second-Order Tensors	641
A.5.1	Components of Second-Order Tensor Fields	644
A.5.2	Transpose of a Second-Order Tensor Field**	645
A.5.3	Inverse of a Second-Order Tensor Field**	650
A.5.4	Trace of a Second-Order Tensor Field**	654
A.6	Gradient of Vector Field	655
A.6.1	Definition**	657
A.6.2	Covariant Differentiation*	657
A.7	Third-Order Tensors	658
A.7.1	Definition	664
A.7.2	Components of Third-Order Tensor Fields	664
A.7.3	Another View of Third-Order Tensor Fields	665
A.8	Gradient of Second-Order Tensor Field	668
A.8.1	Definition	669
A.8.2	More on Covariant Differentiation*	669
A.9	Vector Product and Curl	670
A.9.1	Definitions**	673
A.9.2	More on the Vector Product and Curl	673
A.10	Determinant of Second-Order Tensor	674
A.10.1	Definition	677

A.11	Integration	679
A.11.1	Spatial Vector Fields**	679
A.11.2	Green's Transformation	680
A.11.3	Change of Variable in Volume Integrations**	683
B	More on the Transport Theorem	685
References		687
Author/Editor Index		699
Index		703

6.7.5	Flow Past a Body of Revolution	349
6.7.6	Energy Transfer in the Entrance of a Heated Section of a Tube	351
6.7.7	More on Melt Spinning	359
6.8	More About Energy Transfer in a Heated Section of a Tube	361
6.8.1	Constant Temperature at Wall	362
6.8.2	Constant Energy Flux at Wall	366
7	Integral Averaging in Energy Transfer	374
7.1	Time Averaging	374
7.1.1	The Time-Averaged Differential Energy Balance	374
7.1.2	Empirical Correlation for the Turbulent Energy Flux	375
7.1.3	Turbulent Energy Transfer in a Heated Section of a Tube	378
7.2	Area Averaging	382
7.2.1	A Straight Cooling Fin of Rectangular Profile	383
7.3	Local Volume Averaging	386
7.3.1	The Local Volume Average of the Differential Energy Balance	387
7.3.2	Empirical Correlations for h	389
7.3.3	Summary of Results for a Nonoriented, Uniform-Porosity Structure	392
7.3.4	Transpiration Cooling	394
7.4	More on Integral Balances	399
7.4.1	The Integral Energy Balance	399
7.4.2	Empirical Correlations for \dot{Q}	407
7.4.3	More About the Mechanical Energy Balance	410
7.4.4	The Integral Entropy Inequality	417
7.4.5	Integral Entropy Inequality for Turbulent Flows	418
7.4.6	Example	418
8	Foundations for Mass Transfer	423
8.1	Viewpoint	423
8.1.1	Body, Motion, and Material Coordinates	424
8.2	Species Mass Balance	426
8.2.1	Differential and Jump Balances	426
8.2.2	Concentration, Velocities, and Mass Fluxes	428
8.3	Revised Postulates	430
8.3.1	Conservation of Mass	432
8.3.2	Momentum Balance	433
8.3.3	Moment of Momentum Balance	434
8.3.4	Energy Balance	435
8.3.5	Entropy Inequality	435
8.4	Behavior	436
8.4.1	Implications of the Differential Entropy Inequality	437
8.4.2	Restrictions on Caloric Equation of State	442
8.4.3	Energy Flux Vectors	449
8.4.4	Mass Flux Vector	451
8.4.5	Mass Flux Vector in Binary Solutions	459
8.4.6	Mass Flux Vector: Limiting Cases in Ideal Solutions	462

8.4.7	Constitutive Equations for the Stress Tensor	464
8.4.8	Rates of Reactions	464
8.5	Summary	472
8.5.1	Summary of Useful Equations for Mass Transfer	472
8.5.2	Summary of Useful Equations for Energy Transfer	477
9	Differential Balances in Mass Transfer	482
9.1	Philosophy of Solving Mass-Transfer Problems	482
9.2	Energy and Mass Transfer Analogy	483
9.2.1	Film Theory	485
9.3	Complete Solutions for Binary Systems	488
9.3.1	Unsteady-State Evaporation	501
9.3.2	Rate of Isothermal Crystallization	507
9.3.3	Rate of Nonisothermal Crystallization	513
9.3.4	Silicon Oxidation	515
9.3.5	Pressure Diffusion in a Natural Gas Well	520
9.3.6	Forced Diffusion in Electrochemical Systems	525
9.3.7	Film Theory: Condensation of Mixed Vapors	532
9.3.8	Two- and Three-Dimensional Problems	533
9.4	Complete Solutions for Multicomponent Systems	533
9.4.1	Film Theory: Steady-State Evaporation	537
9.4.2	More on Unsteady-State Evaporation	545
9.4.3	Oxidation of Iron	557
9.5	Boundary-Layer Theory	558
9.5.1	Plane Flow Past a Flat Plate	561
9.5.2	Flow Past Curved Walls and Bodies of Revolution	561
9.6	Forced Convection in Dilute Solutions	562
9.6.1	Unsteady-State Diffusion with a First-Order Homogeneous Reaction	566
9.6.2	Gas Absorption in a Falling Film with Chemical Reaction	573
10	Integral Averaging in Mass Transfer	573
10.1	Time Averaging	573
10.1.1	The Time-Averaged Differential Mass Balance for Species A	575
10.1.2	Empirical Correlations for the Turbulent Mass Flux	576
10.1.3	Turbulent Diffusion from a Point Source in a Moving Stream	580
10.2	Area Averaging	580
10.2.1	Longitudinal Dispersion	585
10.3	Local Volume Averaging	585
10.3.1	Local Volume Average of the Differential Mass Balance for Species A	585
10.3.2	When Fick's First Law Applies	586
10.3.3	Empirical Correlations for Tortuosity Vectors	588
10.3.4	Summary of Results for a Liquid or Dense Gas in a Nonoriented, Uniform-Porosity Structure	592
10.3.5	When Fick's First Law Does Not Apply	593
10.3.6	Knudsen Diffusion	595

Slattery - Low Mass

Table 17.8-1 Notation for Mass and Molar Fluxes*

Quantity	With respect to stationary axes	With respect to mass average velocity \mathbf{v}	With respect to molar average velocity \mathbf{v}^*
Velocity of species α (cm/s)	\mathbf{v}_α (A)	$\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}$ (B)	$\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}^*$ (C)
Mass flux of species α (g/cm ² s)	$\mathbf{n}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha$ (D)	$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v})$ (E)	$\mathbf{j}_\alpha^* = \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}^*)$ (F)
Molar flux of species α (g-moles/cm ² s)	$\mathbf{N}_\alpha = c_\alpha \mathbf{v}_\alpha$ (G)	$\mathbf{J}_\alpha = c_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v})$ (H)	$\mathbf{J}_\alpha^* = c_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}^*)$ (I)
Sums of mass fluxes	$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{n}_\alpha = \rho \mathbf{v}$ (J)	$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{j}_\alpha = 0$ (K)	$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{j}_\alpha^* = \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}^*)$ (L)
Sums of molar fluxes	$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{N}_\alpha = c \mathbf{v}^*$ (M)	$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{J}_\alpha = c (\mathbf{v}^* - \mathbf{v})$ (N)	$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{J}_\alpha^* = 0$ (O)
Relations between mass and molar fluxes	$\mathbf{n}_\alpha = M_\alpha \mathbf{N}_\alpha$ (P)	$\mathbf{j}_\alpha = M_\alpha \mathbf{J}_\alpha$ (Q)	$\mathbf{j}_\alpha^* = M_\alpha \mathbf{J}_\alpha^*$ (R)
Interrelations among mass fluxes	$\mathbf{n}_\alpha = \mathbf{j}_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{v}$ (S)	$\mathbf{j}_\alpha = \mathbf{n}_\alpha - \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N \mathbf{n}_\beta$ (T)	$\mathbf{j}_\alpha = \mathbf{n}_\alpha - c_\alpha \sum_{\beta=1}^N \frac{M_\beta}{M_\alpha} \mathbf{n}_\beta$ (U)
Interrelations among molar fluxes	$\mathbf{N}_\alpha = \mathbf{J}_\alpha^* + c_\alpha \mathbf{v}^*$ (V)	$\mathbf{J}_\alpha = \mathbf{N}_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^N \mathbf{N}_\beta$ (W)	$\mathbf{J}_\alpha^* = \mathbf{N}_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^N \mathbf{N}_\beta$ (X)

* Entries in the shaded boxes, involving the "hybrid fluxes" \mathbf{j}_α^* and \mathbf{J}_α , are seldom needed; they are included only for the sake of completeness.

Table 17.8-2 Equivalent Forms of Fick's (First) Law of Binary Diffusion

Flux	Gradient	Form of Fick's Law
\mathbf{j}_A	$\nabla \omega_A$	$\mathbf{j}_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A$ (A)
\mathbf{J}_A^*	∇x_A	$\mathbf{J}_A^* = -c \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A$ (B)
\mathbf{n}_A	$\nabla \omega_A$	$\mathbf{n}_A = \omega_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) - \rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A = \rho_A \mathbf{v} - \rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A$ (C)
\mathbf{N}_A	∇x_A	$\mathbf{N}_A = x_A (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) - c \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A = c_A \mathbf{v}^* - c \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A$ (D)
$\rho(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B)$	$\nabla \omega_A$	$\rho(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) = -\frac{\rho \mathcal{D}_{AB}}{\omega_A \omega_B} \nabla \omega_A$ (E)
$c(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B)$	∇x_A	$c(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{x_A x_B} \nabla x_A$ (F)

Tables for Prediction of Transport Properties

§E.1 Intermolecular force parameters and critical properties

§E.2 Functions for prediction of transport properties of gases at low densities

Table E.1 Lennard-Jones (6-12) Potential Parameters and Critical Properties

Substance	Molecular Weight M	Lennard-Jones parameters			Critical properties ^{a,b}				
		σ (Å)	ϵ/k (K)	Ref.	T_c (K)	p_c (atm)	V_c (cm ³ /g-mole)	μ_c (g/cm ³ · s × 10 ⁶)	k_c (cal/cm ³ · s · K × 10 ⁹)
Light elements:									
H ₂	2.016	2.915	38.0	a	33.3	12.80	65.0	34.7	—
He	4.003	2.576	10.2	a	5.26	2.26	57.8	25.4	—
Noble gases:									
Ne	20.180	2.789	35.7	a	44.5	26.9	41.7	156.	79.2
Ar	39.948	3.432	122.4	b	150.7	48.0	75.2	264.	71.0
Kr	83.80	3.675	170.0	b	209.4	54.3	92.2	396.	49.4
Xe	131.29	4.009	234.7	b	289.8	58.0	118.8	490.	40.2
Simple polyatomic gases:									
Air	28.964 ^d	3.617	97.0	a	132.4 ^d	37.0 ^d	86.7 ^d	193.	90.8
N ₂	28.013	3.667	99.8	b	126.2	33.5	90.1	180.	86.8
O ₂	31.999	3.433	113.	a	154.4	49.7	74.4	250.	105.3
CO	28.010	3.590	110.	a	132.9	34.5	93.1	190.	86.5
CO ₂	44.010	3.996	190.	a	304.2	72.8	94.1	343.	122.
NO	30.006	3.470	119.	a	180.	64.	57.	258.	118.2
N ₂ O	44.012	3.879	220.	a	309.7	71.7	96.3	332.	131.
SO ₂	64.065	4.026	363.	c	430.7	77.8	122.	411.	98.6
F ₂	37.997	3.653	112.	a	—	—	—	—	—
Cl ₂	70.905	4.115	357.	a	417.	76.1	124.	420.	97.0
Br ₂	159.808	4.268	520.	a	584.	102.	144.	—	—
I ₂	253.809	4.982	550.	a	800.	—	—	—	—
Hydrocarbons:									
CH ₄	16.04	3.780	154.	b	191.1	45.8	98.7	159.	158.
CH ₂ =CH ₂	26.04	4.114	212.	d	308.7	61.6	112.9	237.	—
CH ₂ =CH ₂	28.05	4.228	216.	b	282.4	50.0	124.	215.	—
C ₂ H ₆	30.07	4.388	232.	b	305.4	48.2	148.	210.	203.
CH ₃ C≡CH	40.06	4.742	261.	d	394.8	—	—	—	—
CH ₃ CH=CH ₂	42.08	4.766	275.	b	365.0	45.5	181.	233.	—
C ₃ H ₈	44.10	4.934	273.	b	369.8	41.9	200.	228.	—
n-C ₄ H ₁₀	58.12	5.604	304.	b	425.2	37.5	255.	239.	—

$i-C_4H_{10}$	58.12	5.393	295.	<i>b</i>	408.1	36.0	263.	239.
$n-C_5H_{12}$	72.15	5.850	326.	<i>b</i>	469.5	33.2	311.	238.
$i-C_5H_{12}$	72.15	5.812	327.	<i>b</i>	460.4	33.7	306.	—
$C(CH_3)_4$	72.15	5.759	312.	<i>b</i>	433.8	31.6	303.	—
$n-C_6H_{14}$	86.18	6.264	342.	<i>b</i>	507.3	29.7	370.	248.
$n-C_7H_{16}$	100.20	6.663	352.	<i>b</i>	540.1	27.0	432.	254.
$n-C_8H_{18}$	114.23	7.035	361.	<i>b</i>	568.7	24.5	492.	259.
$n-C_9H_{20}$	128.26	7.463	351.	<i>b</i>	594.6	22.6	548.	265.
Cyclohexane	84.16	6.143	313.	<i>d</i>	553.	40.0	308.	284.
Benzene	78.11	5.443	387.	<i>b</i>	562.6	48.6	260.	312.
Other organic compounds:								
CH_4	16.04	3.780	154.	<i>b</i>	191.1	45.8	98.7	159.
CH_3Cl	50.49	4.151	355.	<i>c</i>	416.3	65.9	143.	338.
CH_2Cl_2	84.93	4.748	398.	<i>c</i>	510.	60.	—	—
$CHCl_3$	119.38	5.389	340.	<i>e</i>	536.6	54.	240.	410.
CCl_4	153.82	5.947	323.	<i>e</i>	556.4	45.0	276.	413.
C_2N_2	52.034	4.361	349.	<i>e</i>	400.	59.	—	—
COS	60.076	4.130	336.	<i>e</i>	378.	61.	—	—
CS_2	76.143	4.483	467.	<i>e</i>	552.	78.	170.	404.
CCl_2F_2	120.91	5.116	280.	<i>b</i>	384.7	39.6	218.	—

^a J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, corrected printing with notes added, Wiley, New York (1964).

^b L. S. Tee, S. Gotoh, and W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 356-363 (1966). The values for benzene are from viscosity data on that substance. The values for other substances are computed from Correlation (iii) of the paper.

^c L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1676-1697 (1961); parameters obtained from viscosity.

^d L. W. Flynn and G. Thodos, *AIChE Journal*, **8**, 362-365 (1962); parameters obtained from viscosity.

^e R. A. Svehla, *NASA Tech. Report R-132* (1962); parameters obtained from viscosity. This report provides extensive tables of Lennard-Jones parameters, heat capacities, and calculated transport properties.

^f Values of the critical constants for the pure substances are selected from K. A. Kobe and R. E. Lynn, Jr., *Chem. Rev.*, **52**, 117-236 (1962); *Amer. Petroleum Inst. Research Proj. 44*, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas (1966); and *Thermodynamic Functions of Gases*, F. Din (editor), Vols. 1-3, Butterworths, London (1956, 1961, 1962).

^g Values of the critical viscosity are from O. A. Hougen and K. M. Watson, *Chemical Process Principles*, Vol. 3, Wiley, New York (1947), p. 873.

^h Values of the critical thermal conductivity are from E. J. Owens and G. Thodos, *AIChE Journal*, **3**, 454-461 (1957).

ⁱ For air, the molecular weight *M* and the pseudocritical properties have been computed from the average composition of dry air as given in COESA, U.S. *Standard Atmosphere 1976*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1976).

Table E.2 Collision Integrals for Use with the Lennard-Jones (6-12) Potential for the Prediction of Transport Properties of Gases at Low Densities^{a,b,c}

$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\Sigma,AB}$ (for diffusivity)	$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\Sigma,AB}$ (for diffusivity)
0.30	2.840	2.649	2.7	1.0691	0.9782
0.35	2.676	2.468	2.8	1.0583	0.9682
0.40	2.531	2.314	2.9	1.0482	0.9588
0.45	2.401	2.182	3.0	1.0388	0.9500
0.50	2.284	2.066	3.1	1.0300	0.9418
0.55	2.178	1.965	3.2	1.0217	0.9340
0.60	2.084	1.877	3.3	1.0139	0.9267
0.65	1.999	1.799	3.4	1.0066	0.9197
0.70	1.922	1.729	3.5	0.9996	0.9131
0.75	1.853	1.667	3.6	0.9931	0.9068
0.80	1.790	1.612	3.7	0.9868	0.9008
0.85	1.734	1.562	3.8	0.9809	0.8952
0.90	1.682	1.517	3.9	0.9753	0.8897
0.95	1.636	1.477	4.0	0.9699	0.8845
1.00	1.593	1.440	4.1	0.9647	0.8796
1.05	1.554	1.406	4.2	0.9598	0.8748
1.10	1.518	1.375	4.3	0.9551	0.8703
1.15	1.485	1.347	4.4	0.9506	0.8659
1.20	1.455	1.320	4.5	0.9462	0.8617
1.25	1.427	1.296	4.6	0.9420	0.8576
1.30	1.401	1.274	4.7	0.9380	0.8537
1.35	1.377	1.253	4.8	0.9341	0.8499
1.40	1.355	1.234	4.9	0.9304	0.8463
1.45	1.334	1.216	5.0	0.9268	0.8428
1.50	1.315	1.199	6.0	0.8962	0.8129
1.55	1.297	1.183	7.0	0.8727	0.7898
1.60	1.280	1.168	8.0	0.8538	0.7711
1.65	1.264	1.154	9.0	0.8380	0.7555
1.70	1.249	1.141	10.0	0.8244	0.7422
1.75	1.235	1.128	12.0	0.8018	0.7202
1.80	1.222	1.117	14.0	0.7836	0.7025
1.85	1.209	1.105	16.0	0.7683	0.6878
1.90	1.198	1.095	18.0	0.7552	0.6751
1.95	1.186	1.085	20.0	0.7436	0.6640
2.00	1.176	1.075	25.0	0.7198	0.6414
2.10	1.156	1.058	30.0	0.7010	0.6235
2.20	1.138	1.042	35.0	0.6854	0.6088
2.30	1.122	1.027	40.0	0.6723	0.5964
2.40	1.107	1.013	50.0	0.6510	0.5763
2.50	1.0933	1.0006	75.0	0.6140	0.5415
2.60	1.0807	0.9890	100.0	0.5887	0.5180

^a The values in this table, applicable for the Lennard-Jones (6-12) potential, are interpolated from the results of L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, 35, 1676-1697 (1961). The Monchick-Mason table is believed to be slightly better than the earlier table by J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, and E. L. Spotz, *J. Chem. Phys.*, 16, 968-981 (1948).

^b This table has been extended to lower temperatures by C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, 97, 7679-7686 (1992). Curtiss showed that at low temperatures, the Boltzmann equation needs to be modified to take into account "orbiting pairs" of molecules. Only by making this modification is it possible to get a smooth transition from quantum to classical behavior. The deviations are appreciable below dimensionless temperatures of 0.30.

^c The collision integrals have been curve-fitted by P. D. Neufeld, A. R. Jansen, and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, 57, 1100-1102 (1972), as follows:

$$\Omega_\mu = \Omega_k = \frac{1.16145}{T^{0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} \quad (\text{E.2-1})$$

$$\Omega_{\Sigma,AB} = \frac{1.06036}{T^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \quad (\text{E.2-2})$$

where $T^* = \kappa T/\varepsilon$.

The Fluxes and the Equations of Change

- §B.1 Newton's law of viscosity
- §B.2 Fourier's law of heat conduction
- §B.3 Fick's (first) law of binary diffusion
- §B.4 The equation of continuity
- §B.5 The equation of motion in terms of τ
- §B.6 The equation of motion for a Newtonian fluid with constant ρ and μ
- §B.7 The dissipation function Φ_v for Newtonian fluids
- §B.8 The equation of energy in terms of q
- §B.9 The equation of energy for pure Newtonian fluids with constant ρ and k
- §B.10 The equation of continuity for species α in terms of j_α
- §B.11 The equation of continuity for species A in terms of ω_A for constant ρ_{AB}

§B.1 NEWTON'S LAW OF VISCOSITY

$$[\tau = -\mu(\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^t) + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla \cdot \mathbf{v})\delta]$$

Cartesian coordinates (x, y, z) :

$$\tau_{xx} = -\mu \left[2 \frac{\partial v_x}{\partial x} \right] + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-1})^a$$

$$\tau_{yy} = -\mu \left[2 \frac{\partial v_y}{\partial y} \right] + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-2})^a$$

$$\tau_{zz} = -\mu \left[2 \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-3})^a$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = -\mu \left[\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right] \quad (\text{B.1-4})$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = -\mu \left[\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right] \quad (\text{B.1-5})$$

$$\tau_{zx} = \tau_{xz} = -\mu \left[\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right] \quad (\text{B.1-6})$$

in which

$$(\nabla \cdot \mathbf{v}) = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (\text{B.1-7})$$

^a When the fluid is assumed to have constant density, the term containing $(\nabla \cdot \mathbf{v})$ may be omitted. For monatomic gases at low density, the dilatational viscosity κ is zero.

§B.1 NEWTON'S LAW OF VISCOSITY (continued)

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$\tau_{rr} = -\mu \left[2 \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-8})^a$$

$$\tau_{\theta\theta} = -\mu \left[2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) \right] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-9})^a$$

$$\tau_{zz} = -\mu \left[2 \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-10})^a$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \quad (\text{B.1-11})$$

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = -\mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right] \quad (\text{B.1-12})$$

$$\tau_{rz} = \tau_{zr} = -\mu \left[\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right] \quad (\text{B.1-13})$$

in which

$$(\nabla \cdot \mathbf{v}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (\text{B.1-14})$$

^a When the fluid is assumed to have constant density, the term containing $(\nabla \cdot \mathbf{v})$ may be omitted. For monatomic gases at low density, the dilatational viscosity κ is zero.

Spherical coordinates (r, θ, ϕ):

$$\tau_{rr} = -\mu \left[2 \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-15})^a$$

$$\tau_{\theta\theta} = -\mu \left[2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) \right] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-16})^a$$

$$\tau_{\phi\phi} = -\mu \left[2 \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_r + v_\theta \cot \theta}{r} \right) \right] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{B.1-17})^a$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \quad (\text{B.1-18})$$

$$\tau_{\theta\phi} = \tau_{\phi\theta} = -\mu \left[\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{v_\phi}{\sin \theta} \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} \right] \quad (\text{B.1-19})$$

$$\tau_{\phi r} = \tau_{r\phi} = -\mu \left[\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\phi}{r} \right) \right] \quad (\text{B.1-20})$$

in which

$$(\nabla \cdot \mathbf{v}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (v_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} \quad (\text{B.1-21})$$

^a When the fluid is assumed to have constant density, the term containing $(\nabla \cdot \mathbf{v})$ may be omitted. For monatomic gases at low density, the dilatational viscosity κ is zero.

§B.2 FOURIER'S LAW OF HEAT CONDUCTION^a

$$[\mathbf{q} = -k\nabla T]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{B.2-1})$$

$$q_y = -k \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{B.2-2})$$

$$q_z = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{B.2-3})$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$q_r = -k \frac{dT}{dr} \quad (\text{B.2-4})$$

$$q_\theta = -k \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \quad (\text{B.2-5})$$

$$q_z = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{B.2-6})$$

Spherical coordinates (r, θ, φ):

$$q_r = -k \frac{\partial T}{\partial r} \quad (\text{B.2-7})$$

$$q_\theta = -k \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \quad (\text{B.2-8})$$

$$q_\phi = -k \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial T}{\partial \phi} \quad (\text{B.2-9})$$

^a For mixtures, the term $\sum_\alpha (\bar{H}_\alpha / M_\alpha) \mathbf{j}_\alpha$ must be added to \mathbf{q} (see Eq. 19.3-3).

§B.3 FICK'S (FIRST) LAW OF BINARY DIFFUSION^a

$$[j_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):

$$j_{Ax} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial x} \quad (\text{B.3-1})$$

$$j_{Ay} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial y} \quad (\text{B.3-2})$$

$$j_{Az} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \quad (\text{B.3-3})$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$j_{Ar} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \quad (\text{B.3-4})$$

$$j_{A\theta} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{1}{r} \frac{\partial \omega_A}{\partial \theta} \quad (\text{B.3-5})$$

$$j_{Az} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \quad (\text{B.3-6})$$

Spherical coordinates (r, θ, φ):

$$j_{Ar} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \quad (\text{B.3-7})$$

$$j_{A\theta} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{1}{r} \frac{\partial \omega_A}{\partial \theta} \quad (\text{B.3-8})$$

$$j_{A\phi} = -\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \omega_A}{\partial \phi} \quad (\text{B.3-9})$$

^a To get the molar fluxes with respect to the molar average velocity, replace j_A , ρ , and ω_A by J_A^* , c , and x_A .

§B.4 THE EQUATION OF CONTINUITY^a

$$[\partial \rho / \partial t + (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) = 0]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0 \quad (\text{B.4-1})$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0 \quad (\text{B.4-2})$$

Spherical coordinates (r, θ, φ):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho v_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} (\rho v_\phi) = 0 \quad (\text{B.4-3})$$

^a When the fluid is assumed to have constant mass density ρ , the equation simplifies to $(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0$.

§B.5 THE EQUATION OF MOTION IN TERMS OF τ

$$[\rho D\mathbf{v}/Dt = -\nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g}]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):^a

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} - \left[\frac{\partial}{\partial x} \tau_{xx} + \frac{\partial}{\partial y} \tau_{yx} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zx} \right] + \rho g_x \quad (\text{B.5-1})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} - \left[\frac{\partial}{\partial x} \tau_{xy} + \frac{\partial}{\partial y} \tau_{yy} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zy} \right] + \rho g_y \quad (\text{B.5-2})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - \left[\frac{\partial}{\partial x} \tau_{xz} + \frac{\partial}{\partial y} \tau_{yz} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zz} \right] + \rho g_z \quad (\text{B.5-3})$$

^aThese equations have been written without making the assumption that τ is symmetric. This means, for example, that when the usual assumption is made that the stress tensor is symmetric, τ_{xy} and τ_{yx} may be interchanged.

Cylindrical coordinates (r, θ , z):^b

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{v_\theta^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \tau_{\theta r} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zr} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \right] + \rho g_r \quad (\text{B.5-4})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{v_r v_\theta}{r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} - \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \tau_{\theta\theta} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{z\theta} + \frac{\tau_{\theta r} - \tau_{r\theta}}{r} \right] + \rho g_\theta \quad (\text{B.5-5})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \tau_{\theta z} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zz} \right] + \rho g_z \quad (\text{B.5-6})$$

^bThese equations have been written without making the assumption that τ is symmetric. This means, for example, that when the usual assumption is made that the stress tensor is symmetric, $\tau_{r\theta} - \tau_{\theta r} = 0$.

Spherical coordinates (r, θ , ϕ):^c

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\phi^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} - \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{rr}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\tau_{\theta r} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tau_{\phi r} - \frac{\tau_{\theta\theta} + \tau_{\phi\phi}}{r} \right] + \rho g_r \quad (\text{B.5-7})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} + \frac{v_r v_\theta - v_\phi^2 \cot \theta}{r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} - \left[\frac{1}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} (r^3 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\tau_{\theta\theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tau_{\phi\theta} + \frac{(\tau_{\theta r} - \tau_{r\theta}) - \tau_{\phi\phi} \cot \theta}{r} \right] + \rho g_\theta \quad (\text{B.5-8})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\phi}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_\phi v_r + v_\theta v_\phi \cot \theta}{r} \right) = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial p}{\partial \phi} - \left[\frac{1}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} (r^3 \tau_{r\phi}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\tau_{\theta\phi} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tau_{\phi\phi} + \frac{(\tau_{\phi r} - \tau_{r\phi}) + \tau_{\phi\theta} \cot \theta}{r} \right] + \rho g_\phi \quad (\text{B.5-9})$$

^cThese equations have been written without making the assumption that τ is symmetric. This means, for example, that when the usual assumption is made that the stress tensor is symmetric, $\tau_{r\theta} - \tau_{\theta r} = 0$.

§B.6 EQUATION OF MOTION FOR A NEWTONIAN FLUID WITH CONSTANT ρ AND μ

$$[\rho D\mathbf{v}/Dt = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g}]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right] + \rho g_x \quad (\text{B.6-1})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right] + \rho g_y \quad (\text{B.6-2})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + \rho g_z \quad (\text{B.6-3})$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{v_\theta^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \right] + \rho g_r \quad (\text{B.6-4})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{v_r v_\theta}{r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] + \rho g_\theta \quad (\text{B.6-5})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + \rho g_z \quad (\text{B.6-6})$$

Spherical coordinates (r, θ, ϕ):

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\phi^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r^2 v_r) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \phi^2} \right] + \rho g_r \quad (\text{B.6-7}^a)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} + \frac{v_r v_\theta - v_\phi^2 \cot \theta}{r} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (v_\theta \sin \theta) \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \phi^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{2 \cot \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} \right] + \rho g_\theta \quad (\text{B.6-8})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\phi}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_\theta v_r + v_\phi v_\theta \cot \theta}{r} \right) = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial p}{\partial \phi} + \mu \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v_\phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (v_\phi \sin \theta) \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 v_\phi}{\partial \phi^2} + \frac{2}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} + \frac{2 \cot \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} \right] + \rho g_\phi \quad (\text{B.6-9})$$

^a The quantity in the brackets in Eq. B.6-7 is not what one would expect from Eq. (M) for $[\nabla \cdot \nabla \mathbf{v}]$ in Table A.7-3, because we have added to Eq. (M) the expression for $(2/r)(\nabla \cdot \mathbf{v})$, which is zero for fluids with constant ρ . This gives a much simpler equation.

§B.7 THE DISSIPATION FUNCTION Φ_v FOR NEWTONIAN FLUIDS (SEE EQ. 3.3-3)

Cartesian coordinates (x, y, z) :

$$\Phi_v = 2 \left[\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_y}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)^2 \right] + \left[\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right]^2 + \left[\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right]^2 + \left[\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right]^2 - \frac{2}{3} \left[\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right]^2 \quad (\text{B.7-1})$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z) :

$$\Phi_v = 2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)^2 \right] + \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right]^2 + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right]^2 + \left[\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right]^2 - \frac{2}{3} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right]^2 \quad (\text{B.7-2})$$

Spherical coordinates (r, θ, ϕ) :

$$\Phi_v = 2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_r + v_\theta \cot \theta}{r} \right)^2 \right] + \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right]^2 + \left[\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{v_\phi}{\sin \theta} \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} \right]^2 + \left[\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\phi}{r} \right) \right]^2 - \frac{2}{3} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (v_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} \right]^2 \quad (\text{B.7-3})$$

§B.8 THE EQUATION OF ENERGY IN TERMS OF q

$$[\rho \hat{C}_p DT/Dt = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\partial \ln \rho / \partial \ln T)_p Dp/Dt - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})]$$

Cartesian coordinates (x, y, z) :

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = - \left[\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right] - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_p \frac{Dp}{Dt} - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) \quad (\text{B.8-1})^a$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z) :

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rq_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial q_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right] - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_p \frac{Dp}{Dt} - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) \quad (\text{B.8-2})^a$$

Spherical coordinates (r, θ, ϕ) :

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial T}{\partial \phi} \right) = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 q_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (q_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial q_\phi}{\partial \phi} \right] - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_p \frac{Dp}{Dt} - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) \quad (\text{B.8-3})^a$$

^a The viscous dissipation term, $-(\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})$, is given in Appendix A, Tables A.7-1, 2, 3. This term may usually be neglected, except for systems with very large velocity gradients. The term containing $(\partial \ln \rho / \partial \ln T)_p$ is zero for fluid with constant ρ .

§B.9 THE EQUATION OF ENERGY FOR PURE NEWTONIAN FLUIDS WITH CONSTANT^a ρ AND k

$$[\rho \hat{C}_p DT/Dt = k \nabla^2 T + \mu \Phi_v]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \mu \Phi_v \quad (\text{B.9-1})^b$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \mu \Phi_v \quad (\text{B.9-2})^b$$

Spherical coordinates (r, θ, ϕ):

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial T}{\partial \phi} \right) = k \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \right] + \mu \Phi_v \quad (\text{B.9-3})^b$$

^a This form of the energy equation is also valid under the less stringent assumptions $k = \text{constant}$ and $(\partial \ln \rho / \partial \ln T)_p Dp/Dt = 0$. The assumption $\rho = \text{constant}$ is given in the table heading because it is the assumption more often made.

^b The function Φ_v is given in §B.7. The term $\mu \Phi_v$ is usually negligible, except in systems with large velocity gradients.

§B.10 THE EQUATION OF CONTINUITY FOR SPECIES α IN TERMS^a OF j_α

$$[\rho D\omega_\alpha/Dt = -(\nabla \cdot j_\alpha) + r_\alpha]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + v_x \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial x} + v_y \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial y} + v_z \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial z} \right) = - \left[\frac{\partial j_{\alpha x}}{\partial x} + \frac{\partial j_{\alpha y}}{\partial y} + \frac{\partial j_{\alpha z}}{\partial z} \right] + r_\alpha \quad (\text{B.10-1})$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + v_r \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial z} \right) = - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{\alpha r}) + \frac{1}{r} \frac{\partial j_{\alpha \theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial j_{\alpha z}}{\partial z} \right] + r_\alpha \quad (\text{B.10-2})$$

Spherical coordinates (r, θ, ϕ):

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_\alpha}{\partial t} + v_r \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial \phi} \right) = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_{\alpha r}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (j_{\alpha \theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial j_{\alpha \phi}}{\partial \phi} \right] + r_\alpha \quad (\text{B.10-3})$$

^a To obtain the corresponding equations in terms of J_α^* make the following replacements:

Replace	ρ	ω_α	j_α	v	r_α
by	c	x_α	J_α^*	v^*	$R_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^N R_\beta$

**§B.11 THE EQUATION OF CONTINUITY FOR SPECIES A
IN TERMS OF ω_A FOR CONSTANT^a ρ_{AB}**

$$[\rho D\omega_A/Dt = \rho_{AB} \nabla^2 \omega_A + r_A]$$

Cartesian coordinates (x, y, z):

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial \omega_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial \omega_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \right) = \rho_{AB} \left[\frac{\partial^2 \omega_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial z^2} \right] + r_A \quad (\text{B.11-1})$$

Cylindrical coordinates (r, θ, z):

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial \omega_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial \omega_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \right) = \rho_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial z^2} \right] + r_A \quad (\text{B.11-2})$$

Spherical coordinates (r, θ, ϕ):

$$\rho \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial \omega_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial \omega_A}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial \omega_A}{\partial \phi} \right) = \rho_{AB} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \omega_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \omega_A}{\partial \phi^2} \right] + r_A \quad (\text{B.11-3})$$

^a To obtain the corresponding equations in terms of x_α , make the following replacements:

Replace	ρ	ω_α	\mathbf{v}	r_α
by	c	x_α	\mathbf{v}^*	$R_\alpha - x_\alpha \sum_{\beta=1}^N R_\beta$

Appendix F

Constants and Conversion Factors

§F.1 Mathematical constants

§F.2 Physical constants

§F.3 Conversion factors

§F.1 MATHEMATICAL CONSTANTS

$$\pi = 3.14159 \dots$$

$$e = 2.71828 \dots$$

$$\ln 10 = 2.30259 \dots$$

§F.2 PHYSICAL CONSTANTS¹

Gas law constant (R)	8.31451	J/g-mol · K
	8.31451×10^3	kg · m ² /s ² · kg-mol · K
	8.31451×10^7	g · cm ² /s ² · g-mol · K
	1.98721	cal/g-mol · K
	82.0578	cm ³ atm/g-mol · K
	4.9686×10^4	lb _m ft ² /s ² · lb-mol · R
Standard acceleration of gravity (g_0)	1.5443×10^3	ft · lb _f /lb-mol · R
	9.80665	m/s ²
	980.665	cm/s ²
Joule's constant (J_c) (mechanical equivalent of heat)	32.1740	ft/s ²
	4.1840	J/cal
	4.1840×10^7	erg/cal
Avogadro's number (\bar{N})	778.16	ft · lb _f /Btu
	6.02214×10^{23}	molecules/g-mol
	1.38066×10^{-23}	J/K
Boltzmann's constant ($\kappa = R/\bar{N}$)	1.38066×10^{-16}	erg/K
	96485.3	C/g-equivalent
Faraday's constant (F)	6.62608×10^{-34}	J · s
	6.62608×10^{-27}	erg · s
Planck's constant (h)	5.67051×10^{-8}	W/m ² · K ⁴
	1.3553×10^{-12}	cal/s · cm ² · K ⁴
	1.7124×10^{-9}	Btu/hr · ft ² · R ⁴
Stefan-Boltzmann constant (σ)	1.60218×10^{-19}	C
	2.99792×10^8	m/s
Electron charge (e)		
Speed of light in a vacuum (c)		

¹ E. R. Cohen and B. N. Taylor, *Physics Today* (August 1996), pp. BG9-BG13; R. A. Nelson, *Physics Today* (August 1996), pp. BG15-BG16.

Table E.2 Collision Integrals for Use with the Lennard-Jones (6-12) Potential for the Prediction of Transport Properties of Gases at Low Densities^{a,b,c}

$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{\mu} = \Omega_{\kappa}$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for diffusivity)	$\kappa T/\varepsilon$ or $\kappa T/\varepsilon_{AB}$	$\Omega_{\mu} = \Omega_{\kappa}$ (for viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{\mathcal{D},AB}$ (for diffusivity)
0.30	2.840	2.649	2.7	1.0691	0.9782
0.35	2.676	2.468	2.8	1.0583	0.9682
0.40	2.531	2.314	2.9	1.0482	0.9588
0.45	2.401	2.182	3.0	1.0388	0.9500
0.50	2.284	2.066	3.1	1.0300	0.9418
0.55	2.178	1.965	3.2	1.0217	0.9340
0.60	2.084	1.877	3.3	1.0139	0.9267
0.65	1.999	1.799	3.4	1.0066	0.9197
0.70	1.922	1.729	3.5	0.9996	0.9131
0.75	1.853	1.667	3.6	0.9931	0.9068
0.80	1.790	1.612	3.7	0.9868	0.9008
0.85	1.734	1.562	3.8	0.9809	0.8952
0.90	1.682	1.517	3.9	0.9753	0.8897
0.95	1.636	1.477	4.0	0.9699	0.8845
1.00	1.593	1.440	4.1	0.9647	0.8796
1.05	1.554	1.406	4.2	0.9598	0.8748
1.10	1.518	1.375	4.3	0.9551	0.8703
1.15	1.485	1.347	4.4	0.9506	0.8659
1.20	1.455	1.320	4.5	0.9462	0.8617
1.25	1.427	1.296	4.6	0.9420	0.8576
1.30	1.401	1.274	4.7	0.9380	0.8537
1.35	1.377	1.253	4.8	0.9341	0.8499
1.40	1.355	1.234	4.9	0.9304	0.8463
1.45	1.334	1.216	5.0	0.9268	0.8428
1.50	1.315	1.199	6.0	0.8962	0.8129
1.55	1.297	1.183	7.0	0.8727	0.7898
1.60	1.280	1.168	8.0	0.8538	0.7711
1.65	1.264	1.154	9.0	0.8380	0.7555
1.70	1.249	1.141	10.0	0.8244	0.7422
1.75	1.235	1.128	12.0	0.8018	0.7202
1.80	1.222	1.117	14.0	0.7836	0.7025
1.85	1.209	1.105	16.0	0.7683	0.6878
1.90	1.198	1.095	18.0	0.7552	0.6751
1.95	1.186	1.085	20.0	0.7436	0.6640
2.00	1.176	1.075	25.0	0.7198	0.6414
2.10	1.156	1.058	30.0	0.7010	0.6235
2.20	1.138	1.042	35.0	0.6854	0.6088
2.30	1.122	1.027	40.0	0.6723	0.5964
2.40	1.107	1.013	50.0	0.6510	0.5763
2.50	1.0933	1.0006	75.0	0.6140	0.5415
2.60	1.0807	0.9890	100.0	0.5887	0.5180

^a The values in this table, applicable for the Lennard-Jones (6-12) potential, are interpolated from the results of L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, 35, 1676-1697 (1961). The Monchick-Mason table is believed to be slightly better than the earlier table by J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, and E. L. Spotz, *J. Chem. Phys.*, 16, 968-981 (1948).

^b This table has been extended to lower temperatures by C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, 97, 7679-7686 (1992). Curtiss showed that at low temperatures, the Boltzmann equation needs to be modified to take into account "orbiting pairs" of molecules. Only by making this modification is it possible to get a smooth transition from quantum to classical behavior. The deviations are appreciable below dimensionless temperatures of 0.30.

^c The collision integrals have been curve-fitted by P. D. Neufeld, A. R. Jansen, and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, 57, 1100-1102 (1972), as follows:

$$\Omega_{\mu} = \Omega_{\kappa} = \frac{1.16145}{T^{0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} \quad (\text{E.2-1})$$

$$\Omega_{\mathcal{D},AB} = \frac{1.06036}{T^{0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)} \quad (\text{E.2-2})$$

where $T^* = \kappa T/\varepsilon$.

§F.3 CONVERSION FACTORS

In the tables that follow, to convert any physical quantity from one set of units to another, multiply it by the appropriate table entry. For example, suppose that p is given as $10 \text{ lb}_f/\text{in.}^2$, and we wish to have p in poundals/ ft^2 . From Table F.3-2 the result is

$$p = (10)(4.6330 \times 10^3) = 4.6330 \times 10^4 \text{ poundals}/\text{ft}^2$$

The entries in the shaded rows and columns are those that are needed for converting from and to SI units.

In addition to the tables, we give a few of the commonly used conversion factors here:

Given a quantity in these units:	Multiply by:	To get quantity in these units:
Pounds	453.59	Grams
Kilograms	2.2046	Pounds
Inches	2.5400	Centimeters
Meters	39.370	Inches
Gallons (U.S.)	3.7853	Liters
Gallons (U.S.)	231.00	Cubic inches
Gallons (U.S.)	0.13368	Cubic feet
Cubic feet	28.316	Liters
Kelvins	1.800000	Degrees Rankine
Degrees Rankine	0.555556	Kelvins

Table F.3-1 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions of F or ML/t^2

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units→	$g \cdot \text{cm}/s^2$ (dynes)	$\text{lb}_m \cdot \text{ft}/s^2$ (poundals)	lb_f
		$g \cdot \text{cm}/s^2$ (dynes)		1
$\text{lb}_m \cdot \text{ft}/s^2$ (poundals)		1.3826×10^4	1	3.1081×10^{-2}
lb_f		4.4482×10^5	32.1740	1

Table F.3-2 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions of F/L^2 or M/Lt^2 (pressure, momentum flux)

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units →	dyne/cm ² (g/cm · s ²)	poundals/ft ² (lb _m /ft · s ²)	lb _f /ft ²	lb _f /in ² (psia) ^a	atm	mm Hg	in. Hg
dyne/cm ² = g/cm · s ²		1	6.7197 × 10 ⁻²	2.0886 × 10 ⁻³	1.4504 × 10 ⁻⁵	9.8692 × 10 ⁻⁷	7.5006 × 10 ⁻⁴	2.9530 × 10 ⁻⁵
poundals/ft ² = lb _m /ft · s ²		1.4882 × 10 ¹	1	3.1081 × 10 ⁻²	2.1584 × 10 ⁻⁴	1.4687 × 10 ⁻⁵	1.1162 × 10 ⁻²	4.3945 × 10 ⁻⁴
lb _f /ft ²		4.7880 × 10 ²	32.1740	1	6.9444 × 10 ⁻³	4.7254 × 10 ⁻⁴	3.5913 × 10 ⁻¹	1.4139 × 10 ⁻²
lb _f /in. ²		6.8947 × 10 ⁴	4.6330 × 10 ³	144	1	6.8046 × 10 ⁻²	5.1715 × 10 ¹	2.0360
atm		1.0133 × 10 ⁶	6.8087 × 10 ⁴	2.1162 × 10 ³	14.696	1	760	29.921
mm Hg		1.3332 × 10 ³	8.9588 × 10 ¹	2.7845	1.9337 × 10 ⁻²	1.3158 × 10 ⁻³	1	3.9370 × 10 ⁻²
in. Hg		3.3864 × 10 ⁴	2.2756 × 10 ³	7.0727 × 10 ¹	4.9116 × 10 ⁻¹	3.3421 × 10 ⁻²	25.400	1

^a This unit is preferably abbreviated "psia" (pounds per square inch absolute) or "psig" (pounds per square inch gage). Gage pressure is absolute pressure minus the prevailing barometric pressure. Sometimes the pressure is reported in "bars", to convert from bars to pascals, multiply by 10⁵, and to convert from bars to atmospheres, multiply by 0.98692.

Table F.3-3 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions of FL or ML^2/t^2 (energy, work, torque)

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units →	ergs (g · cm ² /s ²)	foot poundals lb _m ft ² /s ²	ft · lb _f	cal	Btu	hp-hr	kw-hr
ergs = g · cm ² /s ²		1	2.3730 × 10 ⁻⁶	7.3756 × 10 ⁻⁸	2.3901 × 10 ⁻⁸	9.4783 × 10 ⁻¹¹	3.7251 × 10 ⁻¹⁴	2.7778 × 10 ⁻¹⁴
foot poundals = lb _m ft ² /s ²		4.2140 × 10 ⁵	1	3.1081 × 10 ⁻²	1.0072 × 10 ⁻²	3.9942 × 10 ⁻⁵	1.5698 × 10 ⁻⁸	1.1706 × 10 ⁻⁸
ft · lb _f		1.3558 × 10 ⁷	32.1740	1	3.2405 × 10 ⁻¹	1.2851 × 10 ⁻³	5.0505 × 10 ⁻⁷	3.7662 × 10 ⁻⁷
thermochemical calories ^a		4.1840 × 10 ⁷	9.9287 × 10 ¹	3.0860	1	3.9657 × 10 ⁻³	1.5586 × 10 ⁻⁶	1.1622 × 10 ⁻⁶
British thermal units		1.0550 × 10 ¹⁰	2.5036 × 10 ⁴	778.16	2.5216 × 10 ²	1	3.9301 × 10 ⁻⁴	2.9307 × 10 ⁻⁴
Horsepower hours		2.6845 × 10 ¹³	6.3705 × 10 ⁷	1.9800 × 10 ⁶	6.4162 × 10 ⁵	2.5445 × 10 ³	1	7.4570 × 10 ⁻¹
kilowatt hours		3.6000 × 10 ¹³	8.5429 × 10 ⁷	2.6552 × 10 ⁶	8.6042 × 10 ⁵	3.4122 × 10 ³	1.3410	1

^a This unit, abbreviated "cal," is used in some chemical thermodynamic tables. To convert quantities expressed in International Steam Table calories (abbreviated "I. T. cal") to this unit, multiply by 1.000654.

Table F.3-4 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions of M/Lt or Ft/L^2 (viscosity, density times diffusivity)

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units →	$g/cm \cdot s$ (poises)	centipoises	$lb_m/ft \cdot s$	$lb_m/ft \cdot hr$	$lb_f \cdot s/ft^2$
$g/cm \cdot s =$ (poises)		1	10^2	6.7197×10^{-2}	2.4191×10^2	2.0886×10^{-3}
centipoises		10^{-2}	1	6.7197×10^{-4}	2.4191	2.0886×10^{-5}
$lb_m/ft \cdot s$		1.4882×10^1	1.4882×10^3	1	3600	3.1081×10^{-2}
$lb_m/ft \cdot hr$		4.1338×10^{-3}	4.1338×10^{-1}	2.7778×10^{-4}	1	8.6336×10^{-6}
$lb_f \cdot s/ft^2$		4.7880×10^2	4.7880×10^4	32.1740	1.1583×10^5	1

^a When moles appear in the given and the desired units, the conversion factor is the same as for the corresponding mass units.

Table F.3-5 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions of ML/t^3T or F/tT (thermal conductivity)

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units →	$g \cdot cm/s^3 \cdot K$ or $erg/s \cdot cm \cdot K$	$lb_m ft/s^3 F$	$lb_f/s \cdot F$	$cal/s \cdot cm \cdot K$	$Btu/hr \cdot ft \cdot F$
$g \cdot cm/s^3 \cdot K$		1	4.0183×10^{-5}	1.2489×10^{-6}	2.3901×10^{-8}	5.7780×10^{-6}
$lb_m ft/s^3 F$		2.4886×10^4	1	3.1081×10^{-2}	5.9479×10^{-4}	1.4379×10^{-1}
$lb_f/s \cdot F$		8.0068×10^5	3.2174×10^1	1	1.9137×10^{-2}	4.6263
$cal/s \cdot cm \cdot K$		4.1840×10^7	1.6813×10^3	5.2256×10^1	1	2.4175×10^2
$Btu/hr \cdot ft \cdot F$		1.7307×10^5	6.9546	2.1616×10^{-1}	4.1365×10^{-3}	1

Table F.3-6 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions of L^2/t (momentum diffusivity, thermal diffusivity, molecular diffusivity)

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units →	cm ² /s	ft ² /hr	centistokes
cm ² /s	1	1	3.8750	10 ²
ft ² /hr	2.5807 × 10 ⁻¹	1	1	2.5807 × 10 ¹
centistokes	10 ⁻²	3.8750 × 10 ⁻²	1	1

Table F.3-7 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions of M/t^3T or F/LtT (heat transfer coefficients)

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units →	W/cm ² K	g/s ³ K	lb _m /s ³ F	lb _f /ft · s · F	cal/cm ² s · K	Btu/ft ² hr · F
W/cm ² K	1	1	10 ⁷	1.2248 × 10 ⁴	3.8068 × 10 ²	2.3901 × 10 ⁻¹	1.7611 × 10 ³
g/s ³ K	10 ⁻⁷	1	1	1.2248 × 10 ⁻³	3.8068 × 10 ⁻⁵	2.3901 × 10 ⁻⁸	1.7611 × 10 ⁻⁴
lb _m /s ³ F	8.1647 × 10 ⁻⁵	8.1647 × 10 ²	1	1	3.1081 × 10 ⁻²	1.9514 × 10 ⁻⁵	1.4379 × 10 ⁻¹
lb _f /ft · s · F	2.6269 × 10 ⁻³	2.6269 × 10 ⁴	32.1740	1	1	6.2784 × 10 ⁻⁴	4.6263
cal/cm ² s · K	4.1840	4.1840 × 10 ⁷	5.1245 × 10 ⁴	1.5928 × 10 ³	1	1	7.3686 × 10 ³
Btu/ft ² hr · F	5.6782 × 10 ⁻⁴	5.6782 × 10 ³	6.9546	2.1616 × 10 ⁻¹	1.3571 × 10 ⁻⁴	1	1

Table F.3-8 Conversion Factors for Quantities Having Dimensions^a of M/L^2t or Ft/L^3 (mass transfer coefficients k_x or k_g)

Given a quantity in these units ↓	Multiply by table value to convert to these units →	g/cm ² s	lb _m /ft ² s	lb _m /ft ² hr	lb _f s/ft ³
g/cm ² s	1	1	2.0482	7.3734 × 10 ³	6.3659 × 10 ⁻²
lb _m /ft ² s	4.8824 × 10 ⁻¹	1	1	3600	3.1081 × 10 ⁻²
lb _m /ft ² hr	1.3562 × 10 ⁻⁴	2.7778 × 10 ⁻⁴	1	1	8.6336 × 10 ⁻⁶
lb _f s/ft ³	1.5709 × 10 ¹	32.1740	1.1583 × 10 ⁵	1	1

^a When moles appear in the given and the desired units, the conversion factor is the same as for the corresponding mass units.

Notation

Numbers in parentheses refer to equations, sections, or tables in which the symbols are defined or first used. Dimensions are given in terms of mass (M), length (L), time (t), temperature (T), and dimensionless ($-$). Boldface symbols are vectors or tensors (see Appendix A). Symbols that appear infrequently are not listed.

- A = area, L^2
 a = absorptivity (16.2-1),—
 a = interfacial area per unit volume of packed bed (6.4-4), L^{-1}
 a_α = activity of species α (24.1-8),—
 C_p = heat capacity at constant pressure (9.1-7), ML^2/t^2T
 C_v = heat capacity at constant volume (9.3-6), ML^2/t^2T
 c = speed of light (16.1-1), L/t
 c = total molar concentration (§17.7), moles/ L^3
 c_α = molar concentration of species α , (§17.7), moles/ L^3
 D = diameter of cylinder or sphere, L
 D_p = particle diameter in packed bed, (6.4-6), L
 \mathcal{D}_{AB} = binary diffusivity for system A-B (17.1-2), L^2/t
 $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ = binary diffusivity for the pair α - β in a multicomponent system (17.9-1), L^2/t
 $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ = Maxwell-Stefan multicomponent diffusivity (24.2-4), L^2/t
 $\mathbb{D}_{\alpha\beta}$ = Fick multicomponent diffusivity (24.2-3), L^2/t
 D_α^T = multicomponent thermal diffusion coefficient (24.2-3), M/Lt
 d = molecular diameter (1.4-3), L
 \mathbf{d}_α = diffusional driving force for species α (24.1-8), L^{-1}
 $E_{\text{tot}} = U_{\text{tot}} + K_{\text{tot}} + \Phi_{\text{tot}}$ = total energy in a macroscopic system (15.1-2), ML^2/t^2
 E_c = compression term in mechanical energy balance (7.4-3), ML^2/t^3
 E_v = viscous dissipation term in mechanical energy balance (7.4-4), ML^2/t^3
 $e = 2.71828 \dots$
 e = emissivity (16.2-3),—
 \mathbf{e} = combined energy flux vector (9.8-5), M/t^3
 F_{12}, \bar{F}_{12} = direct, indirect view factor (16.4-9), (16.5-15),—
 $\mathbf{F}_{s \rightarrow f}$ = force exerted by the solid on the fluid (7.2-1), ML/t^2
 f = friction factor (or drag coefficient) (6.1-1),—
 $G = H - TS$ = Gibbs free energy (24.1-2), ML^2/t^2
 $G = \langle \rho v \rangle$ = mass velocity (6.4-8), M/L^2t
 g = gravitational acceleration (3.2-8), L/t^2
 \mathbf{g}_α = body force per unit mass acting on species α (Table 19.2-1), L/t^2
 $H = U + pV$ = enthalpy (9.8-6), ML^2/t^2
 h = Planck's constant (14.1-2), ML^2/t
 h = elevation (2.3-10), L
 $h, h_1, h_{1n}, h_{1oc}, h_w, h_m$ = heat transfer coefficients (14.1-1 to 6), M/t^3T
 $i = \sqrt{-1}$ (4.1-43),—
 $\mathbf{J}_\alpha, \mathbf{J}_\alpha^*$ = molar fluxes (Table 17.8-1), moles/ L^2t
 $\mathbf{j}_\alpha, \mathbf{j}_\alpha^*$ = mass fluxes (Table 17.8-1), M/L^2t
 j_H, j_D = Chilton-Colburn j -factors (14.3-19, Table 22.2-1),—

- K = kinetic energy (7.4-1), ML^2/t^2
 K_x, K_y = two-phase mass transfer coefficients (22.4-4), moles/ tL^2
 k = R/\bar{N} = Boltzmann's constant (1.4-1), ML^2/t^2T
 k = thermal conductivity (9.1-1 and 24.2-6), ML/t^3T
 k_x = single-phase mass transfer coefficients (22.1-7, 22.3-4, Table 22.2-1), moles/ tL^2
 k_x^0, k_y^0 = mass transfer coefficient for small mass-transfer rates and small species concentration (22.1-9, 22.4-2), moles/ tL^2
 k_x = mass transfer coefficient for high net mass-transfer rates (22.8-2a), moles/ tL^2
 k_T = thermal diffusion ratio (24.2-10), —
 k_e = electrical conductivity (9.5-1), $ohm^{-1} cm^{-1}$
 k_n'' = heterogeneous chemical reaction rate coefficient (18.0-3), moles $^{1-n}/L^{2-3n}t$
 k_n''' = homogeneous chemical reaction rate coefficient (18.0-2), moles $^{1-n}/L^{3-3n}t$
 L = length of film, tube, or slit (2.2-22), L
 L_{tot} = total angular momentum within a macroscopic system (7.3-1), ML^2/t
 l = mixing length (5.4-4), L
 l_0 = characteristic length in dimensional analysis (3.7-3), L
 M = molar mean molecular weight (Table 17.7-1), $M/mole$
 M_α = molecular weight of species α (Table 17.7-1), $M/mole$
 $M_{\alpha,tot}$ = total number of moles of species α in macroscopic system (23.1-3), moles
 m = mass of a molecule (1.4-1), M
 m, n = parameters in power law viscosity model (8.3-3), M/Lt^{2-n} , —
 $m_{\alpha,tot}$ = total mass of species α in macroscopic system (23.1-1), M
 \bar{N} = rate of shaft rotation (3.7-28), t^{-1}
 \bar{N} = number of species in a multicomponent mixture (17.7-1), —
 \bar{N} = Avogadro's number, $(g-mole)^{-1}$
 N_α = combined molar flux vector for species α (17.8-2), moles/ L^2t
 n = unit normal vector (A.5-1), —
 n_α = combined mass flux vector for species α (17.8-1), M/L^2t
 n = molecular concentration or number density (1.4-2), L^{-3}
 P_{tot} = total momentum in a macroscopic flow system (7.2-1), ML/t
 \mathcal{P} = $p + \rho gh$ = modified pressure (for constant ρ and g) (2.3-10), M/Lt^2
 \mathcal{P}_0 = characteristic pressure used in dimensional analysis (3.7-4), M/Lt^2
 p = fluid pressure, M/Lt^2
 Q = rate of heat flow across a surface (9.1-1, 15.1-1), ML^2/t^3
 Q_{12} = radiant energy flow from surface 1 to surface 2 (16.4-5), ML^2/t^3
 Q_{12} = net radiant energy interchange between surface 1 and surface 2 (16.4-8), ML^2/t^3
 q = heat flux vector (9.1-4), M/t^3
 q_0 = interfacial heat flux (10.8-14), M/t^3
 R = gas constant (in $p\bar{V} = RT$), $ML^2/t^2T mole$
 R = radius of a cylinder or a sphere, L
 R_α = molar rate of production of species α by homogeneous chemical reaction (18.0-2), moles/ tL^3
 R_h = mean hydraulic radius (6.2-16), L

- \Re = real part (of complex quantity) (4.1-43)
 \mathbf{r} = position vector (3.4-1), L
 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ = radial coordinate in cylindrical coordinates, L
 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ = radial coordinate in spherical coordinates, L
 r_α = mass rate of production of species α by homogeneous chemical reaction (19.1-5), M/tL^3
 S_1, S_2 = cross-sectional area at planes 1 and 2 (7.1-1), L^2
 S = entropy (11D.1-1, 24.1-1), ML^2/t^2T
 T = absolute temperature, T
 \mathbf{T}_{s-f} = torque exerted by a solid boundary on the fluid (7.3-1), ML^2/t^2
 \mathbf{T}_{ext} = external torque acting on system (7.3-1), ML^2/t^2
 $T_1 - T_0$ = characteristic temperature difference used in dimensional analysis (11.5-5), T
 t = time, t
 U = internal energy (9.7-1), ML^2/t^2
 U = overall heat-transfer coefficient (10.6-15), M/t^3T
 \bar{u} = arithmetic mean molecular speed (1.4-1), L/t
 \mathbf{u} = unit vector in direction of flow (7.2-1),—
 V = volume, L^3
 \mathbf{v} = mass average velocity (17.7-1), L/t
 \mathbf{v}^* = molar average velocity (17.7-2), L/t
 \mathbf{v}_α = velocity of species α (17.1-3, Table 17.7-1), L/t
 v_0 = characteristic velocity in dimensional analysis (3.7-4), L/t
 v_s = speed of sound (9.4-2, 11C.1-4), L/t
 $v_* = \sqrt{\tau_0/\rho}$ = friction velocity (5.3-2), L/t
 W = molar rate of flow across a surface, (23.1-4), moles/ t
 W_α = molar rate of flow of species α across a surface (23.1-3), moles/ t
 W_m = rate of doing work on a system by the surroundings via moving parts (7.4-1), ML^2/t^3
 w = mass rate of flow across a surface (2.2-21), M/t
 w_α = mass flow rate of species α across a surface (23.1-1), M/t
 x_α = mole fraction of species α (Table 17.7-1),—
 x, y, z = Cartesian coordinates
 y = distance from wall (in boundary layer theory and turbulence) (§4.4), L
 y_α = mole fraction of species α (22.4-2),—
 Z = wall collision frequency (1.4-2), $L^{-2}t^{-1}$
 z_α = ionic charge, (24.4-5), equiv/mole
 $\alpha = k/\rho\hat{C}_p$ = thermal diffusivity (9.1-7), L^2/t
 β = thermal coefficient of volume expansion (10.9-6), T^{-1}
 β = velocity gradient at a surface (12.4-6), s^{-1}
 $\gamma = C_p/C_v$ = heat capacity ratio (11.4-56),—
 $\dot{\gamma} = \nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^\dagger$ = rate-of-deformation tensor (8.3-1), t^{-1}
 $\Delta X = X_2 - X_1$ = difference between exit and entry values
 δ = falling-film thickness (2.2-22), boundary layer thickness (4.4-14), L
 δ = unit tensor (1.2-2, A.3-10),—
 δ_i = unit vector in the i direction (A.2-9),—
 δ_{ij} = Kronecker delta (A.2-1),—
 ε = fractional void space (6.4-3),—
 $\varepsilon, \varepsilon_{AB}$ = maximum attractive energy between two molecules (1.4-10, 17.3-13), ML^2/t^2
 ε_{ijk} = permutation symbol (A.2-3),—

alpha

beta

gamma

delta

epsilon

<i>zeta</i>	ζ = composition coefficient of volume expansion (19.2-2 and Table 22.2-1),—
<i>eta</i>	η = non-Newtonian viscosity (8.2-1), M/Lt η', η'' = components of the complex viscosity (8.2-4), M/Lt $\bar{\eta}$ = elongational viscosity (8.2-5), M/Lt η_0 = zero shear rate viscosity (8.3-4), M/Lt
<i>theta</i>	θ = $\arctan(y/x)$ = angle in cylindrical coordinates (A.6-5),— θ = $\arctan(\sqrt{x^2 + y^2}/z)$ = angle in spherical coordinates (A.6-23),—
<i>kappa</i>	κ = dilatational viscosity (1.2-6), M/Lt $\kappa, \kappa_0, \kappa_1, \kappa_2$ = dimensionless constants used in turbulence (5.3-1, 5.4-3, 5.4-5, 5.4-6)
<i>lambda</i>	$\Lambda, \Lambda_\nu, \Lambda_T, \Lambda_\omega$ = diffusivity ratios (20.2-29),— λ = wavelength of electromagnetic radiation (16.1-1), L λ = mean free path (1.4-3), L $\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_k, \lambda_H$ = time constants in rheological models (§8.4 to §8.6), t
<i>mu</i>	μ = viscosity (1.1-1), M/Lt
<i>nu</i>	$\nu = \mu/\rho$ = kinematic viscosity (1.1-3), L^2/t ν = frequency of electromagnetic radiation (16.1-1), t^{-1}
<i>xi</i>	ξ = composition coefficient of volume expansion (Table 22.2-1),—
<i>pi</i>	$\Pi, \Pi_\nu, \Pi_T, \Pi_\omega$ = dimensionless profiles (4.4-25, 12.4-21, 20.2-28),— $\pi = 3.14159\dots$ $\pi = \tau + p\delta$ = molecular momentum flux tensor, molecular stress tensor (1.2-2, 1.7-1), M/Lt^2
<i>rho</i>	ρ = density, M/L^3 ρ_α = mass of species α per unit volume of mixture (Table 17.7-1), M/L^3
<i>sigma</i>	σ = Stefan-Boltzmann constant, M/t^3T^4 σ = surface tension (3.7-12), M/t^2 σ, σ_{AB} = collision diameter (1.4-10, 17.3-11), L
<i>tau</i>	τ = (viscous) momentum flux tensor, (viscous) stress tensor (1.2-2), M/Lt^2 τ_0 = magnitude of shear stress at fluid-solid interface (5.3-1), M/Lt^2
<i>phi</i>	Φ = potential energy (3.3-2), ML^2/t^2 Φ_v = viscous dissipation function (3.3-3), t^{-2} $\phi = \pi + p\nu\nu$ = combined momentum flux tensor (1.7-1), M/Lt^2 $\phi = \arctan y/x$ = angle in spherical coordinates (A.6-24),— ϕ = electrostatic potential (24.4-5), volts φ = intermolecular potential energy (1.4-10), ML^2/t^2
<i>psi</i>	Ψ_1, Ψ_2 = first, second normal stress coefficient (8.2-2, 3), M/L Ψ_v = viscous dissipation function (3.3-3), t^{-2} ψ = stream function (Table 4.2-1), dimensions depend on the coordinate system
<i>omega</i>	$\Omega_\nu, \Omega_k, \Omega_\omega$ = collision integrals (1.4-14, 9.3-13, 17.3-11),— ω_α = mass fraction of species α (17.1-2, Table 17.7-1),— $\omega_{A1} - \omega_{A0}$ = characteristic mass fraction difference used in dimensional analysis (19.5-7),—

Overlines

\bar{X}	= per mole
\bar{X}	= per unit mass
\bar{X}	= partial molar (19.3-3, 24.1-2)
\bar{X}	= time smoothed (5.1-4)
\bar{X}	= dimensionless (3.7-3)

Brackets

$\langle X \rangle$	= average value over a flow cross section
$(X), [X], \{X\}$	= used in vector-tensor operations when the brackets enclose dot or cross operations (Appendix A)

$\llbracket \rrbracket$ = dimensionless groupings
 $[=]$ = has the dimensions of

Superscripts

X^t = transpose of a tensor
 $X^{(t)}$ = turbulent (5.2-8)
 $X^{(v)}$ = viscous (5.2-9)
 X' = fluctuating quantity (5.2-1)

Subscripts

A, B = species A and B in binary systems
 α, β, \dots = species in multicomponent systems
 a = arithmetic-mean driving force or associated transfer coefficient (14.1-3)
 b = bulk or "cup-mixing" value for an enclosed stream (10.8-33, 14.1-2)
 c = evaluated at the critical point (1.3-1)
 \ln = logarithmic-mean driving force or associated transfer coefficient (14.1-4)
 loc = local driving force or associated transfer coefficient (14.1-5)
 m = mean transfer coefficient for a submerged object (14.1-6)
 r = reduced, relative to critical value (§1.3)
 tot = total amount of entity in a macroscopic system
 0 = evaluated at a surface
 $1, 2$ = evaluated at cross-sections 1 and 2 (7.1-1)

Named dimensionless groups designated with two letters

Br = Brinkman number (10.4-9, Table 11.5-2)
 Ec = Eckert number (Table 11.5-2)
 Fr = Froude number (3.7-11)
 Gr = Grashof number (10.9-18, Table 11.5-2)
 Gr_w, Gr_x = Diffusional Grashof number (19.5-13, Table 22.2-1)
 Ha = Hatta number (20.1-41)
 Le = Lewis number (17.1-9)
 Ma = Mach number (11.4-71)
 Nu = Nusselt number (14.3-10 to 15)
 Pé = Péclet number (Table 11.5-2)
 Pr = Prandtl number (9.1-8, Table 11.5-2)
 Ra = Rayleigh number (Table 11.5-2)
 Re = Reynolds number (3.7-10)
 Sc = Schmidt number (17.1-8)
 Sh = Sherwood number (22.1-5)
 We = Weber number (3.7-12)

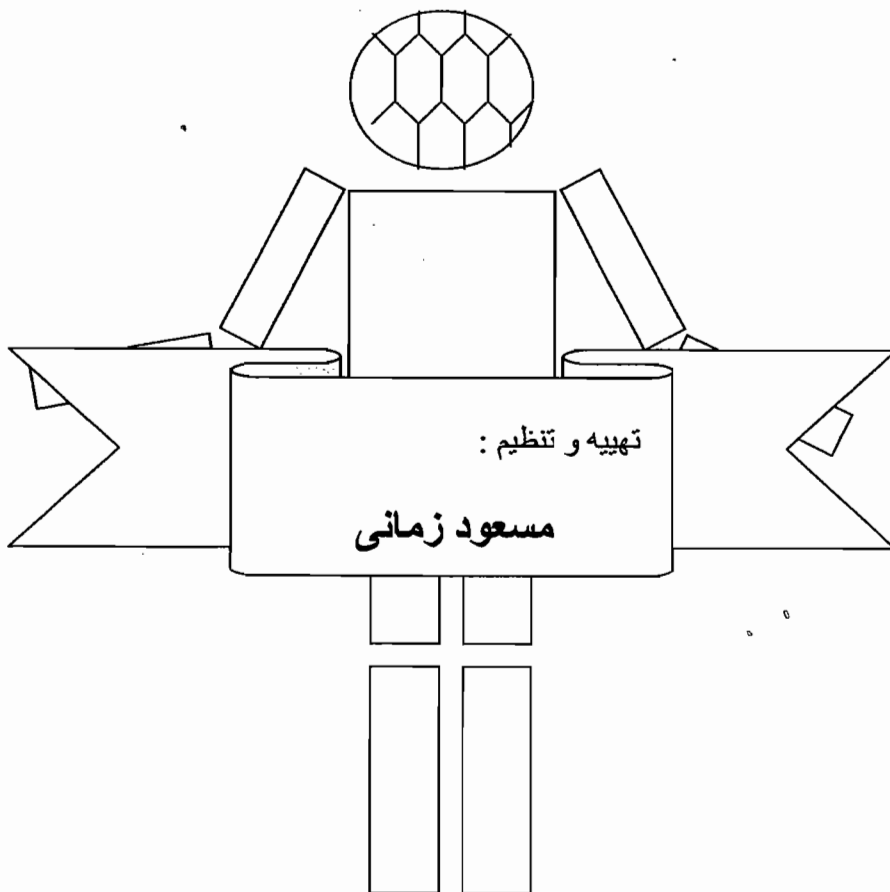
Mathematical operations

D/Dt = substantial derivative (3.5-2), t^{-1}
 $\mathcal{D}/\mathcal{D}t$ = corotational derivative (8.5-2), t^{-1}
 ∇ = del operator (A.4-1), L^{-1}
 $\ln x$ = the logarithm of x to the base e
 $\log_{10} x$ = the logarithm of x to the base 10
 $\exp x = e^x$ = the exponential function of x
 $\text{erf } x$ = error function of x (4.1-14, §C.6)
 $\Gamma(x)$ = the (complete) gamma function (12.2-24, §C.4)
 $\Gamma(x, u)$ = the incomplete gamma function (12.2-24)
 $O(\dots)$ = "of the order of"

Table 11.4-1 Equations of Change for Pure Fluids in Terms of the Fluxes

Eq.	Special form	In terms of D/Dt	Comments
Cont.	—	$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho(\nabla \cdot \mathbf{v})$	Table 3.5-1 (A) For $\rho = \text{constant}$, simplifies to $(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0$
Motion	General	$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g}$	Table 3.5-1 (B) For $\boldsymbol{\tau} = 0$ this becomes Euler's equation
	Approximate	$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \bar{\rho} \mathbf{g} - \bar{\rho} \mathbf{g}(\bar{T} - \bar{T})$	11-3-2 (C) Displays buoyancy term
Energy	In terms of $\hat{K} + \hat{U} + \hat{\Phi}$	$\rho \frac{D(\hat{K} + \hat{U} + \hat{\Phi})}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\nabla \cdot p\mathbf{v}) - (\nabla \cdot [\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}])$	— (D) Exact only for Φ time independent
		In terms of $\hat{K} + \hat{U}$	$\rho \frac{D(\hat{K} + \hat{U})}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\nabla \cdot p\mathbf{v}) - (\nabla \cdot [\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}]) + \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})$
	In terms of $\hat{K} = \frac{1}{2}v^2$	$\rho \frac{D\hat{K}}{Dt} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla p) - (\mathbf{v} \cdot [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]) + \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})$	Table 3.5-1 (F) From equation of motion
	In terms of \hat{U}	$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - p(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})$	11-2-2 (G) Term containing $(\nabla \cdot \mathbf{v})$ is zero for constant ρ
	In terms of \hat{H}	$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + \frac{Dp}{Dt}$	11-2-3 (H) $\hat{H} = \hat{U} + (p/\rho)$
	In terms of \hat{C}_v and T	$\rho \hat{C}_v \frac{DT}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho (\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})$	— (I) For an ideal gas $T(\partial p / \partial T)_\rho = p$
	In terms of \hat{C}_p and T	$\rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_p \frac{Dp}{Dt} - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})$	11-2-5 (J) For an ideal gas $(\partial \ln \rho / \partial \ln T)_p = -1$

Cont.	—	$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -(\nabla \cdot \rho \mathbf{v})$	3.1-4 (K)	For $\rho = \text{constant}$, simplifies to $(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0$
	General	$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{v} = -[\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v}] - \nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g}$	3.2-9 (L)	For $\boldsymbol{\tau} = 0$ this becomes Euler's equation
Motion	Approximate	$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{v} = -[\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v}] - \nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \bar{\rho} \mathbf{g} - \bar{\rho} \bar{g} \beta (T - \bar{T})$	— (M)	Displays buoyancy term
	In terms of $\hat{\mathbf{K}} + \hat{\mathbf{U}} + \hat{\Phi}$	$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\hat{\mathbf{K}} + \hat{\mathbf{U}} + \hat{\Phi}) = -(\nabla \cdot \rho(\hat{\mathbf{K}} + \hat{\mathbf{U}} + \hat{\Phi})\mathbf{v}) - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\nabla \cdot [\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}])$	11.1-9 (N)	Exact only for Φ time independent
	In terms of $\hat{\mathbf{K}} + \hat{\Phi}$	$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\hat{\mathbf{K}} + \hat{\Phi}) = -(\nabla \cdot \rho(\hat{\mathbf{K}} + \hat{\Phi})\mathbf{v}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla p) - (\mathbf{v} \cdot [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}])$	3.3-2 (O)	Exact only for Φ time independent From equation of motion
	In terms of $\hat{\mathbf{K}} + \hat{\mathbf{U}}$	$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\hat{\mathbf{K}} + \hat{\mathbf{U}}) = -(\nabla \cdot \rho(\hat{\mathbf{K}} + \hat{\mathbf{U}})\mathbf{v}) - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\nabla \cdot [\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}]) + \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})$	11.1-7 (P)	
	In terms of $\hat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2}v^2$	$\frac{\partial}{\partial t} \rho \hat{\mathbf{K}} = -(\nabla \cdot \rho \hat{\mathbf{K}}\mathbf{v}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla p) - (\mathbf{v} \cdot [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]) + \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})$	3.3-1 (Q)	From equation of motion
Entropy	In terms of $\hat{\mathbf{U}}$	$\frac{\partial}{\partial t} \rho \hat{\mathbf{U}} = -(\nabla \cdot \rho \hat{\mathbf{U}}\mathbf{v}) - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \rho(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})$	11.2-1 (R)	Term containing $(\nabla \cdot \mathbf{v})$ is zero for constant ρ
	In terms of $\hat{\mathbf{H}}$	$\frac{\partial}{\partial t} \rho \hat{\mathbf{H}} = -(\nabla \cdot \rho \hat{\mathbf{H}}\mathbf{v}) - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + \frac{Dp}{Dt}$	— (S)	$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{U}} + (p/\rho)$
	—	$\frac{\partial}{\partial t} \rho \hat{\mathbf{S}} = -(\nabla \cdot \rho \hat{\mathbf{S}}\mathbf{v}) - \left(\nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{T} \right) - \frac{1}{T^2} (\mathbf{q} \cdot \nabla T) - \frac{1}{T} (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})$	11D.1-1 (T)	Last two terms describe entropy production



7. Compare and contrast the relation between binary diffusivity and viscosity for gases and for liquids.
8. How are the Maxwell-Stefan equations for multicomponent diffusion in gases related to the Fick equations for binary systems?
9. In a multicomponent mixture, does the vanishing of N_o imply the vanishing of ∇x_o ?

PROBLEMS

- 17A.1. Prediction of a low-density binary diffusivity.** Estimate \mathcal{D}_{AB} for the system methane-ethane at 293K and 1 atm by the following methods:
- (a) Equation 17.2-1.
 - (b) The corresponding-states chart in Fig. 17.2-1 along with Eq. 17.2-3.
 - (c) The Chapman-Enskog relation (Eq. 17.3-12) with Lennard-Jones parameters from Appendix E.
 - (d) The Chapman-Enskog relation (Eq. 17.3-12) with the Lennard-Jones parameters estimated from critical properties.
- Answers* (all in cm^2/s): (a) 0.152; (b) 0.138; (c) 0.146; (d) 0.138.

- 17A.2. Extrapolation of binary diffusivity to a very high temperature.** A value of $\mathcal{D}_{AB} = 0.151 \text{ cm}^2/\text{s}$ has been reported¹ for the system CO_2 -air at 293K and 1 atm. Extrapolate \mathcal{D}_{AB} to 1500K by the following methods:

- (a) Equation 17.2-1.
- (b) Equation 17.3-10.
- (c) Equations 17.3-12 and 15, with Table E.2.

What do you conclude from comparing these results with the experimental value¹ of $2.45 \text{ cm}^2/\text{s}$?

Answers (all in cm^2/s): (a) 2.96; (b) 1.75; (c) 2.51

- 17A.3. Self-diffusion in liquid mercury.** The diffusivity of Hg^{203} in normal liquid Hg has been measured,² along with viscosity and volume per unit mass. Compare the experimentally measured \mathcal{D}_{AA^*} with the values calculated with Eq. 17.4-5.

T (K)	\mathcal{D}_{AA^*} (cm^2/s)	μ (cp)	\hat{V} (cm^3/g)
275.7	1.52×10^{-5}	1.68	0.0736
289.6	1.68×10^{-5}	1.56	0.0737
364.2	2.57×10^{-5}	1.27	0.0748

- 17A.4. Schmidt numbers for binary gas mixtures at low density.** Use Eq. 17.3-11 and the data given in Problem 1A.4 to compute $Sc = \mu/\rho\mathcal{D}_{AB}$ for binary mixtures of hydrogen and Freon-12 at $x_A = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ and $1.00,$ at 25°C and 1 atm.

Sample answers: At $x_A = 0.00,$ $Sc = 3.43;$ at $x_A = 1.00,$ $Sc = 0.407$

- 17A.5. Estimation of diffusivity for a binary mixture at high density.** Predict $c\mathcal{D}_{AB}$ for an equimolar mixture of N_2 and C_2H_6 at 288.2K and 40 atm.

- (a) Use the value of \mathcal{D}_{AB} at 1 atm from Table 17.1-1, along with Fig. 17.2-1.
- (b) Use Eq. 17.2-3 and Fig. 17.2-1.

Answers: (a) $5.8 \times 10^{-6} \text{ g-mole}/\text{cm} \cdot \text{s};$ (b) $5.3 \times 10^{-6} \text{ g-mole}/\text{cm} \cdot \text{s}$

¹ Ts. M. Klivanova, V. V. Pomerantsev, and D. A. Frank-Kamenetskii, *J. Tech. Phys. (USSR)*, 12, 14-30 (1942), as quoted by C. R. Wilke and C. Y. Lee, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1253 (1955).

² R. E. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, 20, 1567-1570 (1952).

17A.6. Diffusivity and Schmidt number for chlorine-air mixtures.

(a) Predict \mathcal{D}_{AB} for chlorine-air mixtures at 75°F and 1 atm. Treat air as a single substance with Lennard-Jones parameters as given in Appendix E. Use the Chapman-Enskog theory results in §17.3.

(b) Repeat (a) using Eq. 17.2-1.

(c) Use the results of (a) and of Problem 1A.5 to estimate Schmidt numbers for chlorine-air mixtures at 297K and 1 atm for the following mole fractions of chlorine: 0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.00.

Answers: (a) 0.121 cm²/s; (b) 0.124 cm²/s; (c) Sc = 1.27, 0.832, 0.602, 0.463, 0.372

17A.7. The Schmidt number for self-diffusion at high density.

(a) Use Eqs. 1.3-1b and 17.2-2 to predict the self-diffusion Schmidt number $Sc = \mu/\rho\mathcal{D}_{AA^*}$ at the critical point for a system with $M_A \approx M_{A^*}$.

(b) Use the above result, along with Fig. 1.3-1 and Fig. 17.2-1, to predict $Sc = \mu/\rho\mathcal{D}_{AA^*}$ at the following states:

Phase	Gas	Gas	Gas	Liquid	Gas	Gas
T_r	0.7	1.0	5.0	0.7	1.0	2.0
p_r	0.0	0.0	0.0	saturation	1.0	1.0

17A.8. Correction of high-density diffusivity for temperature. The measured value³ of $c\mathcal{D}_{AB}$ for a mixture of 80 mole% CH₄ and 20 mole% C₂H₆ at 313K and 136 atm is 6.0 × 10⁻⁶ g-mol/cm · s (see Example 17.2-3). Predict $c\mathcal{D}_{AB}$ for the same mixture at 136 atm at 351K, using Fig. 17.2-1.

Answer: 6.3 × 10⁻⁶ g-mol/cm · s

Observed:³ 6.33 × 10⁻⁶ g-mol/cm · s

17A.9. Prediction of critical $c\mathcal{D}_{AB}$ values. Figure 17.2-1 gives the low-pressure limit $(c\mathcal{D}_{AA^*})_l = 1.01$ at $T_r = 1$ and $p_r \rightarrow 0$. At this limit, Eq. 17.2-13 gives

$$1.01(c\mathcal{D}_{AA^*})_c = 2.2646 \times 10^{-5} \sqrt{T_{cA} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_{A^*}} \right)} \frac{1}{\sigma_{AA^*}^2 \Omega_{\Omega, AA^*}} \quad (17A.9-1)$$

Here the argument kT_{cA}/ϵ_{AA^*} of Ω_{Ω, AA^*} is reported⁴ as = 1.225 for Ar, Kr, and Xe. We use the value 1/0.77 from Eq. 1.4-11a as a representative average over many fluids.

(a) Combine Eq. 17A.9-1 with the relations

$$\sigma_{AA^*} = 2.44(T_{cA}/p_{cA})^{1/3} \quad \epsilon_{AA^*}/K = 0.77T_{cA} \quad (17A.9-2, 3)$$

and Table E.2 to obtain Eq. 17.2-2 for $(c\mathcal{D}_{AA^*})_c$

(b) Show that the approximations

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \sigma_B} \quad \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (17A.9-4, 5)$$

for Lennard-Jones parameters for the A-B interaction give

$$\sigma_{AB} = 2.44 \left(\frac{T_{cA} T_{cB}}{p_{cA} p_{cB}} \right)^{1/6} \quad \frac{\epsilon_{AB}}{K} = 0.77 \sqrt{T_{cA} T_{cB}} \quad (17A.9-6, 7)$$

when Eqs. 17A.9-2, 3 (with A* replaced by B) are inserted. Combine these expressions with Eq. 17A.9-1 (with A* replaced by B and T_{cA} by $\sqrt{T_{cA} T_{cB}}$) to obtain Eq. 17.2-3 for $(c\mathcal{D}_{AB})_c$. The corresponding replacement of p_c and T_c in Fig. 17.2-1 by $\sqrt{p_{cA} p_{cB}}$ and $\sqrt{T_{cA} T_{cB}}$ amounts to regarding the A-B collisions as dominant over collisions of like molecules in determining the value of $c\mathcal{D}_{AB}$.

³ V. J. Berry and R. C. Koeller, *AIChE Journal*, 6, 274-280 (1960).

⁴ J. J. van Loef and E. G. D. Cohen, *Physica A*, 156, 522-533 (1989).

17A.10. Estimation of liquid diffusivities.

(a) Estimate the diffusivity for a dilute aqueous solution of acetic acid at 12.5°C, using the Wilke–Chang equation. The density of pure acetic acid is 0.937 g/cm³ at its boiling point.

(b) The diffusivity of a dilute aqueous solution of methanol at 15°C is about 1.28×10^{-5} cm/s. Estimate the diffusivity for the same solution at 100°C.

Answer: (b) 6.7×10^{-5} cm/s

17B.1. Interrelation of composition variables in mixtures.

(a) Using the basic definitions in Eqs. (A) to (G) of Table 17.7-1, verify the algebraic relations in Eqs. (H) to (O).

(b) Verify that, in Table 17.7-1, Eqs. (P) and (Q) simplify to Eqs. (P') and (Q') for binary mixtures.

(c) Derive Eqs. (P') and (Q') from Eqs. (N) and (O).

17B.2. Relations among fluxes in multicomponent systems. Verify Eqs. (K), (O), (T), and (X) of Table 17.8-1 using only the definitions of concentrations, velocities, and fluxes.**17B.3. Relations between fluxes in binary systems.** The following equation is useful for interrelating expressions in mass units and those in molar units in two-component systems:

$$\frac{j_A}{\rho\omega_A\omega_B} = \frac{J_A^*}{cX_A X_B} \quad (17B.3-1)$$

Verify the correctness of this relation.

17B.4. Equivalence of various forms of Fick's law for binary mixtures.

(a) Starting with Eq. (A) of Table 17.8-2, derive Eqs. (B), (D), and (F).

(b) Starting with Eq. (A) of Table 17.8-2, derive the following flux expressions:

$$j_A = -\rho(M_A M_B / M^2) \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A \quad (17B.4-1)$$

$$\nabla x_A = \frac{1}{c \mathcal{D}_{AB}} (x_A N_B - x_B N_A) \quad (17B.4-2)$$

What conclusions can be drawn from these two equations?

(c) Show that Eq. (F) of Table 17.8-2 can be written as

$$v_A - v_B = -\mathcal{D}_{AB} \nabla \ln \frac{x_A}{x_B} \quad (17B.4-3)$$

17C.1. Mass flux with respect to volume average velocity. Let the *volume average velocity* in an *N*-component mixture be defined by

$$v^{\text{v}} = \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} (\bar{V}_{\alpha} / M_{\alpha}) v_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} v_{\alpha} \quad (17C.1-1)$$

in which \bar{V}_{α} is the partial molar volume of species α . Then define

$$j_{\alpha}^{\text{v}} = \rho_{\alpha} (v_{\alpha} - v^{\text{v}}) \quad (17C.1-2)$$

as the mass flux with respect to the volume average velocity.

(a) Show that for a binary system of *A* and *B*,

$$j_A^{\text{v}} = \rho (\bar{V}_B / M_B) j_A \quad (17C.1-3)$$

To do this you will need to use the identity $c_A \bar{V}_A + c_B \bar{V}_B = 1$. Where does this come from?

(b) Show that Fick's first law then assumes the form

$$j_A^{\text{v}} = -\mathcal{D}_{AB} \nabla \rho_A \quad (17C.1-4)$$

To verify this you will need the relation $\bar{V}_A \nabla c_A + \bar{V}_B \nabla c_B = 0$. What is the origin of this?

17C.2. Mass flux with respect to the solvent velocity.

(a) In a system with N chemical species, choose component N to be the solvent. Then define

$$\mathbf{j}_\alpha^N = \rho_\alpha(\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_N) \quad (17C.2-1)$$

to be the mass flux with respect to the solvent velocity. Verify that

$$\mathbf{j}_\alpha^N = \mathbf{j}_\alpha - (\rho_\alpha/\rho_N)\mathbf{j}_N \quad (17C.2-2)$$

(b) For a binary system (labeling B as the solvent), show that

$$\mathbf{j}_A^B = (\rho/\rho_B)\mathbf{j}_A = -(\rho^2/\rho_B)\mathcal{D}_{AB}\nabla x_A \quad (17C.2-3)$$

How does this result simplify for a very dilute solution of A in solvent B ?

17C.3. Determination of Lennard-Jones potential parameters from diffusivity data of a binary gas mixture.

(a) Use the following data⁵ for the system $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ at 1 atm pressure to determine σ_{AB} and ε_{AB}/K :

T (K)	400	500	600	700	800	900	1000	1100
\mathcal{D}_{AB} (cm^2/s)	0.47	0.69	0.94	1.22	1.52	1.85	2.20	2.58

One way to do this is as follows: (i) Plot the data as $\log(T^{3/2}/\mathcal{D}_{AB})$ versus $\log T$ on a thin sheet of graph paper. (ii) Plot $\Omega_{J,AB}$ versus KT/ε_{AB} on a separate sheet of graph paper to the same scale. (iii) Superpose the first plot on the second, and from the scales of the two overlapping plots, determine the numerical ratios $(T/(KT/\varepsilon_{AB}))$ and $((T^{3/2}/\mathcal{D}_{AB})/\Omega_{J,AB})$. (iv) Use these two ratios and Eq. 17.3-11 to solve for the two parameters σ_{AB} and ε_{AB}/K .

⁵ R. E. Walker and A. A. Westenberg, *J. Chem. Phys.*, 32, 436-442 (1960); R. M. Fristrom and A. A. Westenberg, *Flame Structure*, McGraw-Hill, New York (1965), p. 265.

According to Reid, Prausnitz, and Poling,¹ $\mathcal{D}_{12} = 0.364 \text{ cm}^2/\text{s}$ and $\mathcal{D}_{13} = 0.357 \text{ cm}^2/\text{s}$ at 352K and 1 atm. At these conditions $c = 3.46 \times 10^{-5} \text{ g-moles/cm}^3$. To get a quick solution to Eq. 18.8-9, we take both diffusivities to be equal² to $0.36 \text{ cm}^2/\text{s}$. Then we get

$$0.449 = 1 - 0.90 \exp\left(-\frac{N_{1z}(11.2)}{(3.462 \times 10^{-5})(0.36)}\right) \quad (18.8-10)$$

from which we find that $N_{1z} = 5.523 \times 10^{-7} \text{ g-moles/cm}^2 \cdot \text{s}$. This can be used as a first guess in solving Eq. 18.8-9 more exactly, if desired. Then the entire profiles can be calculated from Eqs. 18.8-6 to 8.

QUESTIONS FOR DISCUSSION

1. What arguments are used in this chapter for eliminating N_B from Eq. 18.0-1?
2. Suggest ways in which the diffusivity \mathcal{D}_{AB} could be measured by means of the examples in this chapter. Summarize possible sources of error.
3. In what limit do the concentration curves in Fig. 18.2-1 become straight lines?
4. Distinguish between homogeneous and heterogeneous reactions. Which ones are described by boundary conditions and which ones manifest themselves in the differential equations?
5. Discuss the term "diffusion-controlled reaction."
6. What kind of "device" would you suggest in the first sentence of §18.2 for maintaining the level of the interface constant?
7. Why is the left-hand term in Eq. 18.2-15 called the "evaporation rate"?
8. Explain carefully how Eq. 18.2-19 is set up.
9. Criticize Example 18.2-3. To what extent is it "just a schoolbook problem"? What do you learn from the problem?
10. In what sense can the quantity N_{Az} in Eq. 18.3-9 be interpreted as a local rate of chemical reaction?
11. How does the size of a bubble change as it moves upward in a liquid?
12. In what connection have you encountered Eq. 18.5-11 before?
13. What happens if you try to solve Eq. 18.7-8 by using exponentials instead of hyperbolic functions? How can we make the simpler choice ahead of time?
14. Compare and contrast the systems discussed in §§18.5 and 6 as regards the physical problems, the mathematical methods used to solve them, and the final expressions for the molar fluxes.

PROBLEMS

- 18A.1 **Evaporation rate.** For the system shown in Fig. 18.2-1, what is the evaporation rate in g/hr of CCl_3NO_2 (chloropicrin) into air at 25°C? Make the customary assumption that air is a "pure substance."

Total pressure	770 mm Hg
Diffusivity (CCl_3NO_2 -air)	$0.088 \text{ cm}^2/\text{s}$
Vapor pressure of CCl_3NO_2	23.81 mm Hg
Distance from liquid level to top of tube	11.14 cm
Density of CCl_3NO_2	1.65 g/cm^3
Surface area of liquid exposed for evaporation	2.29 cm^2

Answer: 0.0139 g/hr

¹ R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition, McGraw-Hill, New York (1987), p. 591.

² The solution to ternary diffusion problems in which two of the binary diffusivities are equal was discussed by H. L. Toor, *AIChE Journal*, 3, 198-207 (1957).

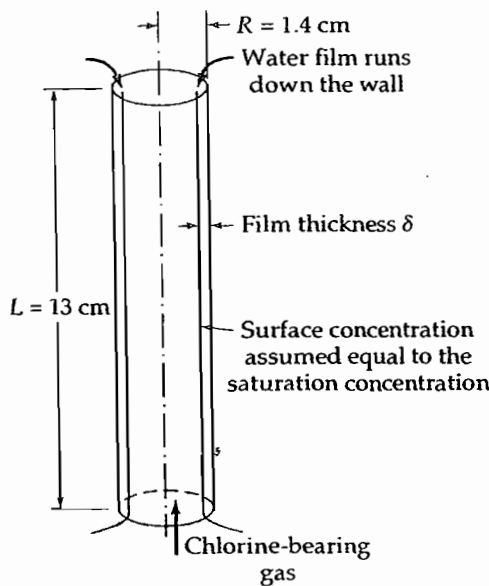


Fig. 18A.4. Schematic drawing of a wetted-wall column.

- 18A.2. Sublimation of small iodine spheres in still air.** A sphere of iodine, 1 cm in diameter, is placed in still air at 40°C and 747 mm Hg pressure. At this temperature the vapor pressure of iodine is about 1.03 mm Hg. We want to determine the diffusivity of the iodine–air system by measuring the sublimation rate. To help determine reasonable experimental conditions,
- Estimate the diffusivity for the iodine–air system at the temperature and pressure given above, using the intermolecular force parameters in Table E.1.
 - Estimate the rate of sublimation, basing your calculations on Eq. 18.2-27. (*Hint:* Assume r_2 to be very large.)

This method has been used for measuring the diffusivity, but it is open to question because of the possible importance of free convection.

Answer: (a) $\mathcal{D}_{I_2\text{-air}} = 0.0887 \text{ cm}^2/\text{s}$; (b) $W_{I_2} = 2.43 \times 10^{-3} \text{ g-mole/hr}$

- 18A.3. Estimating the error in calculating the absorption rate.** What is the maximum possible error in computing the absorption rate from Eq. 18.5-18, if the solubility of A in B is known within $\pm 5\%$ and the diffusivity of A in B is known within $\pm 15\%$? Assume that the geometric quantities and the velocity are known very accurately.

- 18A.4. Chlorine absorption in a falling film** (Fig. 18A.4). Chlorine is being absorbed from a gas in a small experimental wetted-wall tower as shown in the figure. The absorbing fluid is water, which is moving with an average velocity of 17.7 cm/s. What is the absorption rate in g-moles/hr, if the liquid-phase diffusivity of the chlorine–water system is $1.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, and if the saturation concentration of chlorine in water is 0.823 g chlorine per 100 g water (these are the experimental values at 16°C). The dimensions of the column are given in the figure. (*Hint:* Ignore the chemical reaction between chlorine and water.)

Answer: 0.273 g-moles/hr

- 18A.5. Measurement of diffusivity by the point-source method** (Fig. 18C.1).¹ We wish to design a flow system to utilize the results of Problem 18C.1 for the measure of \mathcal{D}_{AB} . The approaching

¹ This is the most precise method yet developed for measurements of diffusivity at high temperatures. For a detailed description of the method, see R. E. Walker and A. A. Westenberg, *J. Chem Phys.*, 29, 1139–1146, 1147–1153 (1958). For a summary of measured values and comparisons with the Chapman–Enskog theory, see R. M. Fristrom and A. A. Westenberg, *Flame Structure*, McGraw-Hill, New York (1965), Chapter XIII.

stream of pure B will be directed vertically upward, and the gas composition will be measured at several points along the z -axis.

(a) Calculate the gas-injection rate W_A in g-moles/s required to produce a mole fraction $x_A \approx 0.01$ at a point 1 cm downstream of the source, in an ideal gaseous system at 1 atm and 800°C , if $v_0 = 50$ cm/s and $\mathcal{D}_{AB} \approx 5$ cm²/s.

(b) What is the maximum permissible error in the radial position of the gas-sampling probe, if the measured composition x_A is to be within 1% of the centerline value?

- 18A.6. Determination of diffusivity for ether-air system.** The following data on the evaporation of ethyl ether ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) have been tabulated by Jost.² The data are for a tube of 6.16 mm diameter, a total pressure of 747 mm Hg, and a temperature of 22°C .

Decrease of the ether level (measured from the open end of the tube), in mm Hg	Time, in seconds, required for the indicated decrease of level
from 9 to 11	590
from 14 to 16	895
from 19 to 21	1185
from 24 to 26	1480
from 34 to 36	2055
from 44 to 46	2655

The molecular weight of ethyl ether is 74.12, and its vapor pressure at 22°C is 480 mm Hg. It may be assumed that the ether concentration at the open end of the tube is zero. Jost has given a value of \mathcal{D}_{AB} for the ether-air system of 0.0786 cm²/s at 0°C and 760 mm Hg.

(a) Use the evaporation data to find \mathcal{D}_{AB} at 747 mm Hg and 22°C , assuming that the arithmetic average gas-column lengths may be used for $z_2 - z_1$ in Fig. 18.2-1. Assume further that the ether-air mixture is ideal and that the diffusion can be regarded as binary.

(b) Convert the result to \mathcal{D}_{AB} at 760 mm Hg and 0°C using the results of §17.3.

- 18A.7. Mass flux from a circulating bubble.**

(a) Use Eq. 18.5-20 to estimate the rate of absorption of CO_2 (component A) from a carbon dioxide bubble 0.5 cm in diameter rising through pure water (component B) at 18°C and at a pressure of 1 atm. The following data³ may be used: $\mathcal{D}_{AB} = 1.46 \times 10^{-5}$ cm²/s, $c_{A0} = 0.041$ g-mole/liter, $v_r = 22$ cm/s.

(b) Recalculate the rate of absorption, using the experimental results of Hammerton and Garner,⁴ who obtained a surface-averaged k_c of 100 cm/hr (see Eq. 18.1-2).

Answers: (a) 1.171×10^{-6} g-mol/cm² s; (b) 1.140×10^{-6} g-mol/cm² s. (This is regarded as unusually good agreement.)

- 18B.1. Diffusion through a stagnant film—alternate derivation.** In §18.2 an expression for the evaporation rate was obtained in Eq. 18.2-14 by differentiating the concentration profile found a few lines before. Show that the same results may be derived without finding the concentration profile. Note that at steady state, N_{Az} is a constant according to Eq. 18.2-3. Then Eq. 18.2-1 can be integrated directly to get Eq. 18.2-14.

² W. Jost, *Diffusion*, Academic Press, New York (1952), pp. 411-413.

³ G. Tammann and V. Jessen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 179, 125-144 (1929); F. H. Garner and D. Hammerton, *Chem. Eng. Sci.*, 3, 1-11 (1954).

⁴ D. Hammerton and F. H. Garner, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* (London), 32, 518 (1954).

18B.2. Error in neglecting the convection term in evaporation.

(a) Rework the problem in the text in §18.2 by neglecting the term $x_A(N_A + N_B)$ in Eq. 18.0-1. Show that this leads to

$$N_{Az} = \frac{c\mathcal{D}_{AB}}{z_2 - z_1} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (18B.2-1)$$

This is a useful approximation if A is present only in very low concentrations.

(b) Obtain the result in (a) from Eq. 18.2-14 by making the appropriate approximation.

(c) What error is made in the determination of \mathcal{D}_{AB} in Example 18.2-1 if the result in (a) is used? Answer: 5%

18B.3. Effect of mass transfer rate on the concentration profiles.

(a) Combine the result in Eq. 18.2-11 with that in Eq. 18.2-14 to get

$$\frac{1 - x_A}{1 - x_{A1}} = \exp\left(\frac{N_{Az}(z - z_1)}{c\mathcal{D}_{AB}}\right) \quad (18B.3-1)$$

(b) Obtain the same result by integrating Eq. 18.2-1 directly, using the fact that N_{Az} is constant.

(c) Note what happens when the mass transfer rate becomes small. Expand Eq. 18B.3-1 in a Taylor series and keep two terms only, as is appropriate for small N_{Az} . What happens to the slightly curved lines in Fig. 18.2-1 when N_{Az} is very small?

18B.4. Absorption with chemical reaction.

(a) Rework the problem discussed in the text in §18.4, but take $z = 0$ to be the bottom of the beaker and $z = L$ at the gas-liquid interface.

(b) In solving Eq. 18.4-7, we took the solution to be of the sum of two hyperbolic functions. Try solving the problem by using the equally valid solution $\Gamma = C_1 \exp(bz) + C_2 \exp(-bz)$.

(c) In what way do the results in Eqs. 18.4-10 and 12 simplify for very large L ? For very small L ? Interpret the results physically.

18B.5. Absorption of chlorine by cyclohexene. Chlorine can be absorbed from Cl_2 -air mixtures by olefins dissolved in CCl_4 . It was found⁵ that the reaction of Cl_2 with cyclohexene (C_6H_{10}) is second order with respect to Cl_2 and zero order with respect to C_6H_{10} . Hence the rate of disappearance of Cl_2 per unit volume is $k_2'' c_A^2$ (where A designates Cl_2).

Rework the problem of §18.4 where B is a C_6H_{10} - CCl_4 mixture, assuming that the diffusion can be treated as pseudobinary. Assume that the air is essentially insoluble in the C_6H_{10} - CCl_4 mixture. Let the liquid phase be sufficiently deep that L can be taken to be infinite.

(a) Show that the concentration profile is given by

$$\frac{c_{A0}}{c_A} = \left[1 + \sqrt{\frac{k_2'' c_{A0}}{6\mathcal{D}_{AB}}} z \right]^2 \quad (18B.5-1)$$

(b) Obtain an expression for the rate of absorption of Cl_2 by the liquid.

(c) Suppose that a substance A dissolves in and reacts with substance B so that the rate of disappearance of A per unit volume is some arbitrary function of the concentration, $f(c_A)$. Show that the rate of absorption of A is given by

$$N_{Az}|_{z=0} = \sqrt{2\mathcal{D}_{AB}} \int_0^{c_A^0} f(c_A) dc_A \quad (18B.5-2)$$

Use this result to check the result of (b).

⁵ G. H. Roper, *Chem. Eng. Sci.*, 2, 18-31, 247-253 (1953).

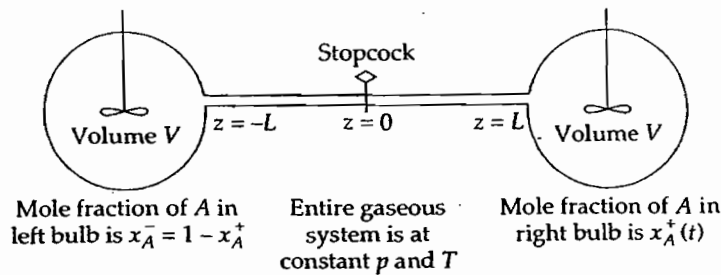


Fig. 18B.6. Sketch of a two-bulb apparatus for measuring gas diffusivities. The stirrers in the two bulbs maintain uniform concentration in the bulbs.

18B.6. Two-bulb experiment for measuring gas diffusivity—quasi-steady-state analysis⁶ (Fig. 18B.6). One way of measuring gas diffusivities is by means of a two-bulb experiment. The left bulb and the tube from $z = -L$ to $z = 0$ are filled with gas A. The right bulb and the tube from $z = 0$ to $z = +L$ are filled with gas B. At time $t = 0$ the stopcock is opened, and diffusion begins; then the concentrations of A in the two well-stirred bulbs change. One measures x_A^+ as a function of time, and from this deduces \mathcal{D}_{AB} . We wish to derive the equations describing the diffusion.

Since the bulbs are large compared with the tube, x_A^+ and x_A^- change *very slowly* with time. Hence the diffusion in the tube can be treated as a quasi-steady-state problem, with the boundary conditions that $x_A = x_A^-$ at $z = -L$, and that $x_A = x_A^+$ at $z = +L$.

(a) Write a molar balance on A over a segment Δz of the tube (of cross-sectional area S), and show that $N_{Az} = C_1$, a constant.

(b) Show that Eq. 18.0-1 simplifies, for this problem, to

$$N_{Az} = -c\mathcal{D}_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (18B.6-1)$$

(c) Integrate this equation, using (a). Call the constant of integration C_2 .

(d) Evaluate the constant by requiring that $x_A = x_A^+$ at $z = +L$.

(e) Next set $x_A = x_A^-$ (or $1 - x_A^+$) at $z = -L$, and solve for N_{Az} to get finally

$$N_{Az} = \left(\frac{1}{2} - x_A^+\right) \frac{c\mathcal{D}_{AB}}{L} \quad (18B.6-2)$$

(f) Make a mass balance on substance A over the right bulb to obtain

$$S\left(\frac{1}{2} - x_A^+\right) \frac{c\mathcal{D}_{AB}}{L} = Vc \frac{dx_A^+}{dt} \quad (18B.6-3)$$

(g) Integrate the equation in (f) to get an expression for x_A^+ which contains \mathcal{D}_{AB} :

$$\ln\left(\frac{\frac{1}{2} - x_A^+}{\frac{1}{2}}\right) = -\frac{S\mathcal{D}_{AB}t}{LV} \quad (18B.6-4)$$

(h) Suggest a method of plotting the experimental data to evaluate \mathcal{D}_{AB} .

18B.7. Diffusion from a suspended droplet (Fig. 18.2-3). A droplet of liquid A, of radius r_1 , is suspended in a stream of gas B. We postulate that there is a spherical stagnant gas film of radius r_2 surrounding the droplet. The concentration of A in the gas phase is x_{A1} at $r = r_1$ and x_{A2} at the outer edge of the film, $r = r_2$.

(a) By a shell balance, show that for steady-state diffusion r^2N_{Ar} is a constant within the gas film, and set the constant equal to $r_1^2N_{Ar1}$, the value at the droplet surface.

(b) Show that Eq. 18.0-1 and the result in (a) lead to the following equation for x_A :

$$r_1^2N_{Ar1} = -\frac{c\mathcal{D}_{AB}}{1-x_A} r^2 \frac{dx_A}{dr} \quad (18B.7-1)$$

⁶ S. P. S. Andrew, *Chem. Eng. Sci.*, 4, 269-272 (1955).

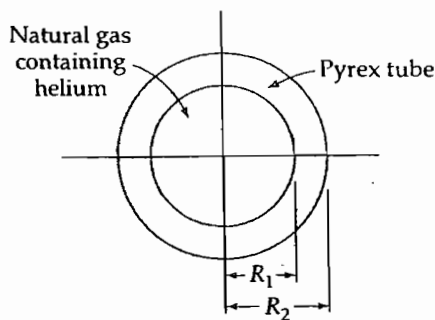


Fig. 18B.8. Diffusion of helium through pyrex tubing. The length of the tubing is L .

(c) Integrate this equation between the limits r_1 and r_2 to get

$$N_{Ar1} = \frac{c \mathcal{D}_{AB}}{r_2 - r_1} \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \ln \frac{x_{B2}}{x_{B1}} \quad (18B.7-2)$$

What is the limit of this expression when $r_2 \rightarrow \infty$?

18B.8. **Method for separating helium from natural gas** (Fig. 18B.8). Pyrex glass is almost impermeable to all gases but helium. For example, the diffusivity of He through pyrex is about 25 times the diffusivity of H_2 through pyrex, hydrogen being the closest "competitor" in the diffusion process. This fact suggests that a method for separating helium from natural gas could be based on the relative diffusion rates through pyrex.⁷

Suppose a natural gas mixture is contained in a pyrex tube with dimensions shown in the figure. Obtain an expression for the rate at which helium will "leak" out of the tube, in terms of the diffusivity of helium through pyrex, the interfacial concentrations of the helium in the pyrex, and the dimensions of the tube.

Answer:
$$W_{He} = 2\pi L \frac{\mathcal{D}_{He-Pyrex}(c_{He,1} - c_{He,2})}{\ln(R_2/R_1)}$$

18B.9. **Rate of leaching** (Fig. 18B.9). In studying the rate of leaching of a substance A from solid particles by a solvent B , we may postulate that the rate-controlling step is the diffusion of A from the particle surface through a stagnant liquid film thickness δ out into the main stream. The molar solubility of A in B is c_{A0} , and the concentration in the main stream is $c_{A\delta}$.

(a) Obtain a differential equation for c_A as a function of z by making a mass balance on A over a thin slab of thickness Δz . Assume that \mathcal{D}_{AB} is constant and that A is only slightly soluble in B . Neglect the curvature of the particle.

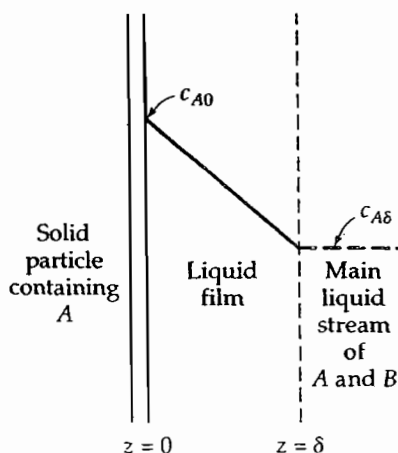


Fig. 18B.9. Leaching of A by diffusion into a stagnant liquid film of B .

⁷ *Scientific American*, 199, 52 (1958) describes briefly the method developed by K. B. McAfee of Bell Telephone Laboratories.

(b) Show that, in the absence of chemical reaction in the liquid phase, the concentration profile is linear.

(c) Show that the rate of leaching is given by

$$N_{Az} = \mathcal{D}_{AB}(c_{A0} - C_{AB})/\delta \quad (18B.9-1)$$

18B.10 Constant-evaporating mixtures. Toluene (1) and ethanol (2) are evaporating at $z = 0$ in a vertical tube, from a binary liquid mixture of uniform composition x_1 through stagnant nitrogen (3), with pure nitrogen at the top. The unequal diffusivities of toluene and ethanol through nitrogen shift the relative evaporation rates in favor of ethanol. Analyze this effect for an isothermal system at 60 F and 760 mm Hg total pressure, if the predicted⁸ diffusivities at 60° F are $c\mathcal{D}_{12} = 1.53 \times 10^{-6}$, $c\mathcal{D}_{13} = 2.98 \times 10^{-6}$, $c\mathcal{D}_{23} = 4.68 \times 10^{-6}$.

(a) Use the Maxwell-Stefan equations to obtain the steady-state vapor-phase mole fraction profiles $y_a(z)$ in terms of the molar fluxes N_{az} in this ternary system. The molar fluxes are known to be constants from the equations of continuity for the three species. Since nitrogen has a negligible solubility in the liquid at the conditions given, $N_{3z} = 0$. As boundary conditions, set $y_1 = y_2 = 0$ at $z = L$, and let $y_1 = y_{10}$ and $y_2 = y_{20}$ at $z = 0$; the latter values remain to be determined. Show that

$$y_3(z) = e^{-A(L-z)}; \quad y_1(z) = \frac{D}{A-B} e^{-A(L-z)} - \left(\frac{C}{B} + \frac{D}{A-B} \right) e^{-B(L-z)} + \frac{C}{B} \quad (18B.10-1)$$

$$A = \frac{N_{1z}}{c\mathcal{D}_{13}} + \frac{N_{2z}}{c\mathcal{D}_{23}}; \quad B = \frac{N_{1z} + N_{2z}}{c\mathcal{D}_{12}}; \quad C = \frac{N_{1z}}{c\mathcal{D}_{12}}; \quad D = \frac{N_{1z}}{c\mathcal{D}_{12}} + \frac{N_{2z}}{c\mathcal{D}_{13}} \quad (18B.10-2)$$

(b) A constant evaporating liquid mixture is one whose composition is the same as that of the evaporated material, that is, for which $N_{1z}/(N_{1z} + N_{2z}) = x_1$. Use the results of part (a) along with the equilibrium data in the table below to calculate the constant-evaporating liquid composition at a total pressure of 760 mm Hg. In the table, row I gives liquid-phase compositions. Row II gives vapor-phase compositions in two-component experiments; these are expressed as nitrogen-free values $y_1/(y_1 + y_2)$ for the ternary system. Row III gives the sum of the partial pressures of toluene and ethanol.

I: x_1	0.096	0.155	0.233	0.274	0.375
II: $y_1/(y_1 + y_2)$	0.147	0.198	0.242	0.256	0.277
III: $p_1 + p_2$ (mm Hg)	388	397	397	395	390

A suggested strategy for the calculation is as follows: (i) guess a liquid composition x_1 ; (ii) calculate y_{10} , y_{20} , and y_{30} using lines 2 and 3 of the table; (iii) calculate A from Eq. 18B.10-1, with $z = 0$; (iv) use the result of iii to calculate N_{2z} , B , C , and D , and finally $y_1(0)$ for assumed values of N_{1z} ; (v) interpolate the results of iv to $y_1(0) = y_{10}$ to obtain the correct N_{1z} and N_{2z} for the guessed x_1 . Repeat steps i-v with improved guesses for x_1 until $N_{1z}/(N_{1z} + N_{2z})$ is close enough to x_1 . The final x_1 is the constant evaporating composition.

18B.11. Diffusion with fast second-order reaction (Figs. 18.2-2 and 18B.11). A solid A is dissolving in a flowing liquid stream S in a steady-state, isothermal flow system. Assume in accordance with the film model that the surface of A is covered with a stagnant liquid film of thickness δ and that the liquid outside the film is well mixed (see Fig. 18.2-2).

(a) Develop an expression for the rate of dissolution of A into the liquid if the concentration of A in the main liquid stream is negligible.

(b) Develop a corresponding expression for the dissolution rate if the liquid contains a substance B , which, at the plane $z = \kappa\delta$, reacts instantaneously and irreversibly with A : $A + B \rightarrow P$. (An example of such a system is the dissolution of benzoic acid in an aqueous NaOH solution.) The main liquid stream consists primarily of B and S , with B at a mole fraction of $x_{B\infty}$.

⁸ L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, 35, 1676-1697 (1961), with δ read as $\delta_{m,a}$, in Table IV; E. A. Mason and L. Monchick, *J. Chem. Phys.*, 36, 2746-2757 (1962); L. S. Tee, S. Gotoh, and W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 356-362 (1966).

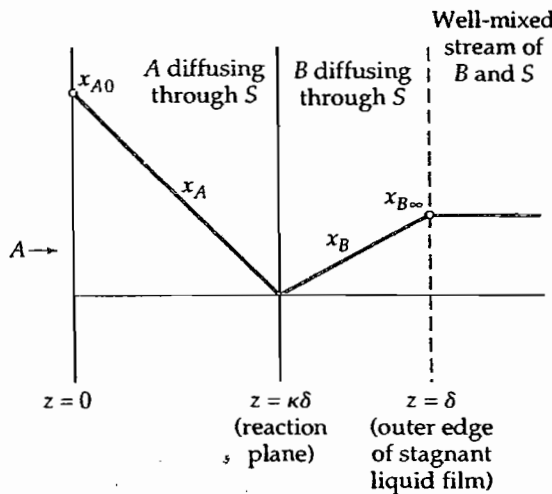


Fig. 18B.11. Concentration profiles for diffusion with rapid second-order reaction. The concentration of product *P* neglected.

(Hint: It is necessary to recognize that species *A* and *B* both diffuse toward a thin reaction zone as shown in Fig. 18B.11.)

Answers: (a) $N_{Az}|_{z=0} = \left(\frac{cD_{AS}x_{A0}}{\delta}\right)$; (b) $N_{Az}|_{z=0} = \left(\frac{cD_{AS}x_{A0}}{\delta}\right)\left(1 + \frac{x_{B0}D_{BS}}{x_{A0}D_{AS}}\right)$

18B.12. A sectioned-cell experiment⁹ for measuring gas-phase diffusivity (Fig. 18B.12). Liquid *A* is allowed to evaporate through a stagnant gas *B* at 741 mm Hg total pressure and 25°C. At that temperature, the vapor pressure of *A* is known to be 600 mm Hg. After steady state has been

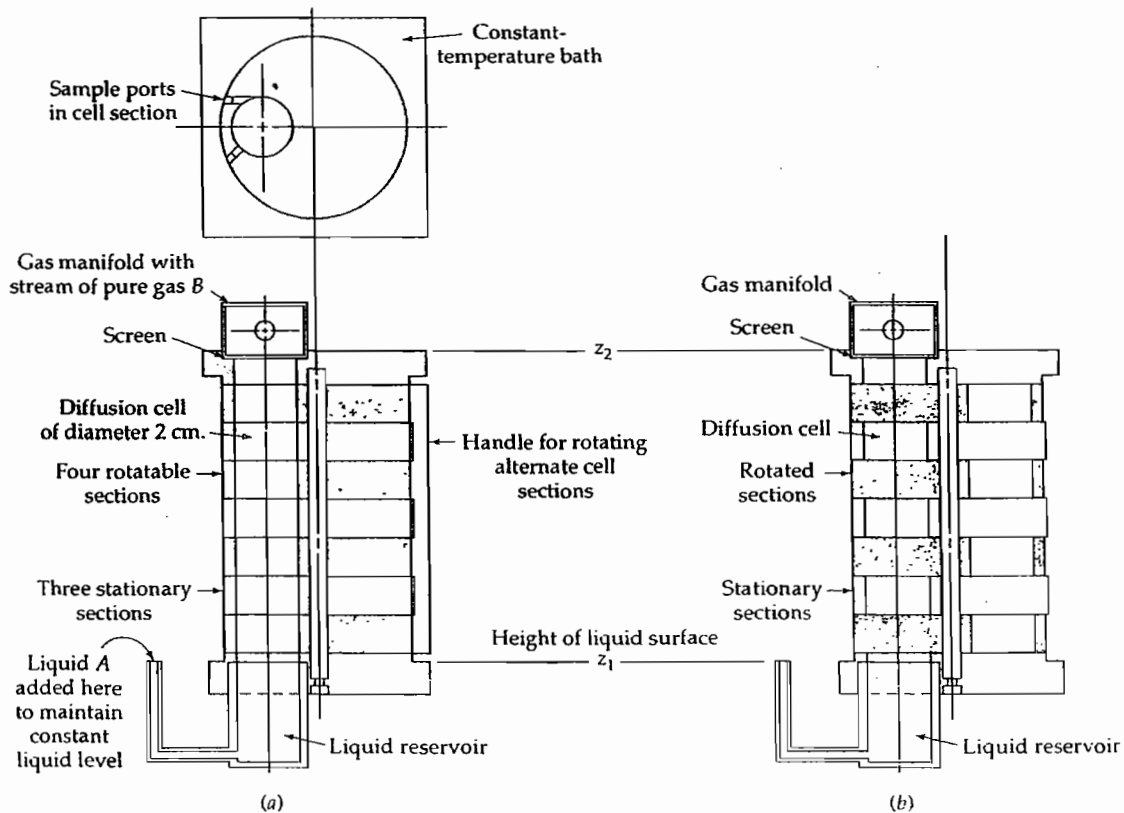


Fig. 18B.12. A sectioned-cell experiment for measuring gas diffusivities. (a) Cell configuration during the approach to steady-state. (b) Cell configuration for gas sampling at the end of the experiment.

⁹ E. J. Crosby, *Experiments in Transport Phenomena*, Wiley, New York (1961), Experiment 10.a.

attained, the cylindrical column of gas is divided into sections as shown. For a 4-section apparatus with total height 4.22 cm, the analysis of the gas samples thus obtained gives the following results:

Section	(z - z ₁) in cm		Mole fraction of A
	Bottom of section	Top of section	
I	0.10	1.10	0.757
II	1.10	2.10	0.641
III	2.10	3.10	0.469
IV	3.10	4.10	0.215

The measured evaporation rate of A at steady state is 0.0274 g-moles/hr. Ideal gas behavior may be assumed.

(a) Verify the following expression for the concentration profile at steady state:

$$\ln \frac{x_{Bz}}{x_B} = \frac{N_{Az}(z_2 - z)}{c \mathcal{D}_{AB}} \quad (18B.12-1)$$

(b) Plot the mole fraction x_B in each cell versus the value of z at the midplane of the cell on semilogarithmic graph paper. Is a straight line obtained? What are the intercepts at z_1 and z_2 ? Interpret these results.

(c) Use the concentration profile of Eq. 18B.12-1 to find analytical expressions for the average concentrations in each section of the tube.

(d) Find the best value of \mathcal{D}_{AB} from this experiment.

Answer: (d) 0.155 cm²/s

18B.13. Tarnishing of metal surfaces. In the oxidation of most metals (excluding the alkali and alkaline-earth metals) the volume of oxide produced is greater than that of the metal consumed. This oxide thus tends to form a compact film, effectively insulating the oxygen and metal from each other. For the derivations that follow, it may be assumed that

(a) For oxidation to proceed, oxygen must diffuse through the oxide film and that this diffusion follows Fick's law.

(b) The free surface of the oxide film is saturated with oxygen from the surrounding air.

(c) Once the film of oxide has become reasonably thick, the oxidation becomes diffusion controlled; that is, the dissolved oxygen concentration is essentially zero at the oxide-metal surface.

(d) The rate of change of dissolved oxygen content of the film is small compared to the rate of reaction. That is, quasi-steady-state conditions may be assumed.

(e) The reaction involved is $\frac{1}{2}xO_2 + M \rightarrow MO_x$.

We wish to develop an expression for rate of tarnishing in terms of oxygen diffusivity through the oxide film, the densities of the metal and its oxide, and the stoichiometry of the reaction. Let c_O be the solubility of oxygen in the film, c_f the molar density of the film, and z_f the thickness of the film. Show that the film thickness is

$$z_f = \sqrt{\frac{2\mathcal{D}_{O_2-MO_x} t c_O}{x c_f}} \quad (18B.13-1)$$

This result, the so-called "quadratic law," gives a satisfactory empirical correlation for a number of oxidation and other tarnishing reactions.¹⁰ Most such reactions are, however, much more complex than the mechanism given above.¹¹

¹⁰ G. Tammann, *Z. anorg. allgem. Chemie*, **124**, 25-35 (1922).

¹¹ W. Jost, *Diffusion*, Academic Press, New York (1952), Chapter IX. For a discussion of the oxidation of silicon, see R. Ghez, *A Primer of Diffusion Problems*, Wiley, New York (1988), §2.3.

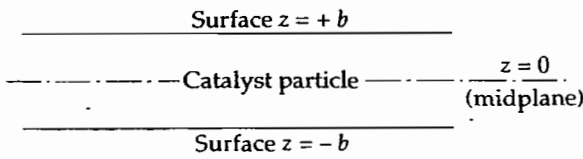


Fig. 18B.14. Side view of a disk-shaped catalyst particle.

18B.14. **Effectiveness factors for thin disks** (Fig. 18B.14). Consider porous catalyst particles in the shape of thin disks, such that the surface area of the edge of the disk is small in comparison with that of the two circular faces. Apply the method of §18.7 to show that the steady-state concentration profile is

$$\frac{c_A}{c_{As}} = \frac{\cosh \sqrt{k_1'' a / \mathcal{D}_A} z}{\cosh \sqrt{k_1'' a / \mathcal{D}_A} b} \quad (18B.14-1)$$

where z and b are described in the figure. Show that the total mass transfer rate at the surfaces $z = \pm b$ is

$$|W_A| = 2\pi R^2 c_{As} \mathcal{D}_A \lambda \tanh \lambda b \quad (18B.14-2)$$

in which $\lambda = \sqrt{k_1'' a / \mathcal{D}_A}$. Show that, if the disk is sliced parallel to the xy -plane into n slices, the total mass transfer rate becomes

$$|W_A^{(n)}| = 2\pi R^2 c_{As} \mathcal{D}_A \lambda n \tanh(\lambda b / n) \quad (18B.14-3)$$

Obtain the expression for the effectiveness factor by taking the limit

$$\eta_A = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{|W_A|}{|W_A^{(n)}|} = \frac{\tanh \lambda b}{\lambda b} \quad (18B.14-4)$$

Express this result in terms of the parameter Λ defined in §18.6.

18B.15. **Diffusion and heterogeneous reaction in a slender cylindrical tube with a closed end** (Fig. 18B.15). A slender cylindrical pore of length L , cross-sectional area S , and perimeter P , is in contact at its open end with a large body of well-mixed fluid, consisting of species A and B . Species A , a minor constituent of this fluid, disappears into the pore, diffuses in the z direction and reacts on its walls. The rate of this reaction may be expressed as $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_A)|_{\text{surface}} = f(\omega_{A0})$; that is, at the wall the mass flux normal to the surface is some function of the mass fraction, ω_{A0} , of A in the fluid adjacent to the solid surface. The mass fraction ω_{A0} depends on z , the distance from the inlet. Because A is present in low concentration, the fluid temperature and density may be considered constant, and the diffusion flux is adequately described by $\mathbf{j}_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A$.

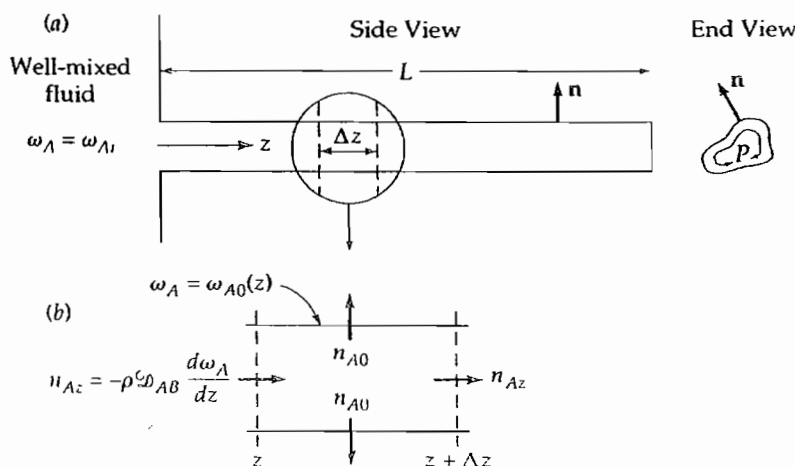


Fig. 18B.15. (a) Diffusion and heterogeneous reaction in a long, non-circular cylinder. (b) Region of thickness Δz over which the mass balance is made.

where the diffusivity may be regarded as a constant. Because the pore is long compared to its lateral dimension, concentration gradients in the lateral directions may be neglected. Note the similarity with the problem discussed in §10.7.

(a) Show by means of a shell balance that, at steady state,

$$-\frac{dn_{Az}}{dz} = \frac{P}{S} f(\omega_{A0}) \quad (18B.15-1)$$

(b) Show that the steady-state mass average velocity v_z is zero for this system.

(c) Substitute the appropriate form of Fick's law into Eq. 18.15-1, and integrate the resulting differential equation for the special case that $f(\omega_{A0}) = k_1''\omega_{A0}$. To obtain a boundary condition at $z = L$, neglect the rate of reaction on the closed end of the cylinder; why is this a reasonable approximation?

(d) Develop an expression for the total rate w_A of disappearance of A in the cylinder.

(e) Compare the results of parts (c) and (d) with those of §10.7 both from the standpoint of the mathematical development and the nature of the assumptions made.

Answers: (c) $\frac{\omega_A}{\omega_{A1}} = \frac{\cosh N[1 - (z/L)]}{\cosh N}$, where $N = \sqrt{\frac{PL^2k_1''}{S\rho\mathcal{D}_{AB}}}$; (d) $w_A = (S\rho\mathcal{D}_{AB}\omega_{A1}/L)N \tanh N$

18B.16. Effect of temperature and pressure on evaporation rate.

- (a) In §18.2 what is the effect of a change of temperature and pressure on the quantity x_{A1} ?
 (b) If the pressure is doubled, how is the evaporation rate in Eq. 18.2-14 affected?
 (c) How does the evaporation rate change when the system temperature is raised from T to T' ?

18B.17. Reaction rates in large and small particles.

(a) Obtain the following limits for Eq. 18.7-11:

$$R \rightarrow 0: \quad W_{AR} = -\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)(k''a_1)c_{AR} \quad (18B.17-1)$$

$$R \rightarrow \infty: \quad W_{AR} = -\left(\frac{4}{3}\pi R^2\right)(k''a_1\mathcal{D}_A)^{1/2}c_{AR} \quad (18B.17-2)$$

Interpret these results physically.

(b) Obtain the corresponding asymptotes for the system discussed in Problem 18B.14. Compare them with the results in (a).

18B.18. Evaporation rate for small mole fraction of the volatile liquid. In Eq. 18.2-15, expand

$$\frac{1}{(x_B)_{\ln}} = \left(\frac{1}{x_{A1} - x_{A2}}\right) \left(\ln \frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}}\right) \quad (18B.18-1)$$

in a Taylor series appropriate for small mole fractions of A . First rewrite the logarithm of the quotient as the difference of the logarithms. Then expand $\ln(1 - x_{A1})$ and $\ln(1 - x_{A2})$ in Taylor series about $x_{A1} = 1$ and $x_{A2} = 1$, respectively. Verify that Eq. 18.2-16 is correct.

18B.19. Oxygen uptake by a bacterial aggregate. Under suitable circumstances the rate of oxygen metabolism by bacterial cells is very nearly zero order with respect to oxygen concentration. We examine such a case here and focus our attention on a spherical aggregate of cells, which has a radius R . We wish to determine the total rate of oxygen uptake by the aggregate as a function of aggregate size, oxygen mass concentration ρ_0 at the aggregate surface, the metabolic activity of the cells, and the diffusional behavior of the oxygen. For simplicity we consider the aggregate to be homogeneous. We then approximate the metabolic rate by an effective volumetric reaction rate $r_{O_2} = -k_0''$ and the diffusional behavior by Fick's law, with an effective pseudobinary diffusivity $\mathcal{D}_{O_2, \text{eff}}$. Because the solubility of oxygen is very low in this system, both convective oxygen transport and transient effects may be neglected.¹²

¹² J. A. Mueller, W. C. Boyle, and E. N. Lightfoot, *Biotechnol. and Bioengr.*, 10, 331-358 (1968).

(a) Show by means of a shell mass balance that the pseudo-steady-state oxygen concentration profile is described by the differential equation

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\chi}{d\xi} \right) = N \tag{18B.19-1}$$

where $\chi = \rho_{O_2}/\rho_0$, $\xi = r/R$, and $N = k_0''' R^2 / \rho_0 \mathcal{D}_{O_2}$.

(b) There may be an oxygen-free core in the aggregate, if N is sufficiently large, such that $\chi = 0$ for $\xi < \xi_0$. Write sufficient boundary conditions to integrate Eq. 18B.19-1 for this situation. To do this, it must be recognized that both χ and $d\chi/d\xi$ are zero at $\xi = \xi_0$. What is the physical significance of this last statement?

(c) Perform the integration of Eq. 18B.19-1 and show how ξ_0 may be determined.

(d) Sketch the total oxygen uptake rate and ξ_0 as functions of N , and discuss the possibility that no oxygen-free core exists.

Answer: (c) $\chi = 1 - \frac{N}{6}(1 - \xi^2) + \frac{N}{3}\xi_0^3\left(\frac{1}{\xi} - 1\right)$ for $\xi \geq \xi_0 \geq 0$, where ξ_0 is determined as a function of N from

$$\xi_0^3 - \frac{3}{2}\xi_0^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{N}\right) = 0$$

18C.1. Diffusion from a point source in a moving stream (Fig. 18C.1). A stream of fluid B in laminar motion has a uniform velocity v_0 . At some point in the stream (taken to be the origin of coordinates) species A is injected at a small rate W_A g-moles/s. This rate is assumed to be sufficiently small that the mass average velocity will not deviate appreciably from v_0 . Species A is swept downstream (in the z direction), and at the same time it diffuses both axially and radially.

(a) Show that a steady-state mass balance on species A over the indicated ring-shaped element leads to the following partial differential equation if \mathcal{D}_{AB} is assumed to be constant:

$$v_0 \frac{\partial c_A}{\partial z} = \mathcal{D}_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] \tag{18C.1-1}$$

(b) Show that Eq. 18C.1-1 can also be written as

$$v_0 \left(\frac{z}{s} \frac{\partial c_A}{\partial s} + \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = \mathcal{D}_{AB} \left[\frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial c_A}{\partial s} \right) + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} + 2 \frac{z}{s} \frac{\partial^2 c_A}{\partial s \partial z} \right] \tag{18C.1-2}$$

in which $s^2 = r^2 + z^2$.

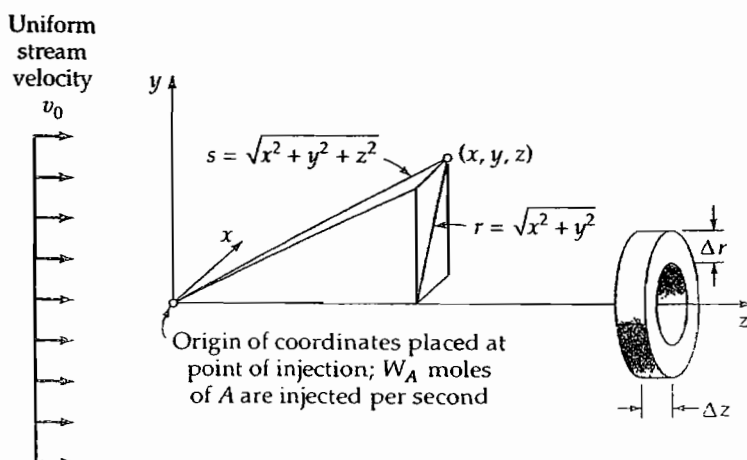


Fig. 18C.1. Diffusion of A from a point source into a stream of B that moves with a uniform velocity.

(c) Verify (lengthy!) that the solution

$$c_A = \frac{W_A}{4\pi\mathcal{D}_{AB}S} \exp[-(v_0/2\mathcal{D}_{AB})(s-z)] \quad (18C.1-3)$$

satisfies the differential equation above.

(d) Show further that the following boundary conditions are also satisfied by Eq. 18C.1-3:

$$\text{B.C. 1:} \quad \text{at } s = \infty, \quad c_A = 0 \quad (18C.1-4)$$

$$\text{B.C. 2:} \quad \text{as } s \rightarrow 0, \quad -4\pi s^2\mathcal{D}_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial s} \rightarrow W_A \quad (18C.1-5)$$

$$\text{B.C. 3:} \quad \text{at } r = 0, \quad \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0 \quad (18C.1-6)$$

Explain the physical meaning of each of these boundary conditions.

(e) Show how data on $c_A(r, z)$ for given v_0 and \mathcal{D}_{AB} may be plotted, when the preceding solution applies, to give a straight line with slope $v_0/2\mathcal{D}_{AB}$ and intercept $\ln \mathcal{D}_{AB}$.

18C.2. Diffusion and reaction in a partially impregnated catalyst. Consider a catalytic sphere like that in §18.7, except that the active ingredient of the catalyst is present only in the annular region between $r = \kappa R$ and $r = R$:

$$\text{In region I } (0 < r < \kappa R), \quad k_1''a = 0 \quad (18C.2-1)$$

$$\text{In region II } (\kappa R < r < R), \quad k_1''a = \text{constant} > 0 \quad (18C.2-2)$$

Such a situation may arise when the active ingredient is put on the particles after pelleting, as is done for many commercial catalysts.

(a) Integrate Eq. 18.7-6 separately for the active and inactive regions. Then apply the appropriate boundary conditions to evaluate the integration constants, and solve for the concentration profile in each region. Give qualitative sketches to illustrate the forms of the profiles.

(b) Evaluate W_{AR} , the total molar rate of conversion of A in a single particle.

18C.3. Absorption rate in a falling film. The result in Eq. 18.5-18 may be obtained by an alternative procedure.

(a) According to an overall mass balance on the film, the total moles of A transferred per unit time across the gas-liquid interface must be the same as the total molar rate of flow of A across the plane $z = L$. The latter rate is calculated as follows:

$$W_A = \lim_{\delta \rightarrow \infty} (W\delta v_{\max}) \left(\frac{1}{\delta} \int_0^\delta c_A|_{z=L} dx \right) = Wv_{\max} \int_0^\infty c_A|_{z=L} dx \quad (18C.3-1)$$

Explain this procedure carefully.

(b) Insert the solution for c_A in Eq. 18.5-15 into the result of (a) to obtain:

$$\begin{aligned} W_A &= Wv_{\max}c_{A0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\int_{x/\sqrt{4\mathcal{D}_{AB}L/v_{\max}}}^\infty \exp(-\xi^2) d\xi \right) dx \\ &= Wv_{\max}c_{A0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{4\mathcal{D}_{AB}L}{v_{\max}}} \int_0^\infty \left(\int_u^\infty \exp(-\xi^2) d\xi \right) du \end{aligned} \quad (18C.3-2)$$

In the second line, the new variable $u = x/\sqrt{4\mathcal{D}_{AB}L/v_{\max}}$ has been introduced.

(c) Change the order of integration in the double integral, to get

$$W_A = Wv_{\max}c_{A0} \sqrt{\frac{4\mathcal{D}_{AB}L}{v_{\max}}} \cdot 2 \int_0^\infty \exp(-\xi^2) \left(\int_0^\xi du \right) d\xi \quad (18C.3-3)$$

Explain by means of a carefully drawn sketch how the limits are chosen for the integrals. The integrals may now be done analytically to get Eq. 18.5-18.

18C.4. **Estimation of the required length of an isothermal reactor** (Fig. 18.3-1). Let a be the area of catalyst surface per unit volume of a packed-bed catalytic reactor and S be the cross-sectional area of the reactor. Suppose that the rate of mass flow through the reactor is w (in lb_m/hr , for example).

(a) Show that a steady-state mass balance on substance A over a length dl of the reactor leads to

$$\frac{d\omega_{A0}}{dl} = -\frac{SaN_A M_A}{w} \quad (18C.4-1)$$

(b) Use the result of (a) and Eq. 18.3-9, with the assumptions of constant δ and \mathcal{D}_{AB} , to obtain an expression for the reactor length L needed to convert an inlet stream of composition $x_A(0)$ to an outlet stream of composition $x_A(L)$.

(Hint: Equation (P) of Table 17.8-1 may be useful.)

$$\text{Answer: (b) } L = \left(\frac{w\delta M_B}{2Sac \mathcal{D}_{AB}} \right) \int_{x_A(0)}^{x_A(L)} \frac{dx_{A0}}{[M_A x_{A0} + M_B(1 - x_{A0})]^2 \ln(1 - \frac{1}{2}x_{A0})}$$

18C.5. **Steady-state evaporation.** In a study of the evaporation of a mixture of methanol (1) and acetone (2) through air (3), the concentration profiles of the three species in the tube were measured¹³ after attainment of steady state. In this situation, species 3 is not moving, and species 1 and 2 are diffusing upward, with the molar fluxes N_{z1} and N_{z2} , measured in the experiments. The interfacial concentrations of these two species, x_{10} and x_{20} , were also measured. In addition, the three binary diffusion coefficients were known. The interface was located at $z = 0$ and the upper end of the diffusion tube was at $z = L$.

(a) Show that the Maxwell-Stefan equation for species 3 can be solved to get

$$x_3 = x_{30} e^{A\zeta} \quad (18C.5-1)$$

in which $A = \nu_{113} + \nu_{223}$, with $\nu_{\alpha\beta\gamma} = N_\alpha L / c\mathcal{D}_{\beta\gamma}$ and $\zeta = z/L$.

(b) Next verify that the equation for species 2 can be solved to get

$$x_2 = x_{20} e^{B\zeta} + \frac{\nu_{212}}{B} (1 - e^{B\zeta}) + \frac{Cx_{30}}{A - B} (e^{A\zeta} - e^{B\zeta}) \quad (18C.5-2)$$

where $B = \nu_{112} + \nu_{212}$ and $C = \nu_{212} - \nu_{223}$.

(c) Compare the above equations with the published results.

(d) How well do Eqs. 18C.5-1 and 2 fit the experimental data?

18D.1. **Effectiveness factors for long cylinders.** Derive the expression for η_A for long cylinders analogous to Eq. 18.7-16. Neglect the diffusion through the ends of the cylinders.

$$\text{Answer: } \eta_A = \frac{I_1(2\Lambda)}{\Lambda I_0(2\Lambda)}, \text{ where } I_0 \text{ and } I_1 \text{ are "modified Bessel functions"}$$

18D.2. **Gas absorption in a falling film with chemical reaction.** Rework the problem discussed in §18.5 and described in Fig. 18.5-1, when gas A reacts with liquid B by a first-order irreversible chemical reaction in the liquid phase, with rate constant k_1''' . Specifically, find the expression for the total absorption rate analogous to that given in Eq. 18.5-18. Show that the result for absorption with reaction properly simplifies to that for absorption without reaction.

$$\text{Answer: } W_A = Wc_{A0}v_{\max} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{AB}}{k_1'''}} \left[\left(\frac{1}{2} + u \right) \text{erf}\sqrt{u} + \sqrt{\frac{u}{\pi}} e^{-u} \right] \text{ in which } u = k_1'''L/v_{\max}$$

¹³ R. Carty and T. Schrodtt, *Ind. Eng. Chem.*, 14, 276-278 (1975).

7. Discuss the similarities and differences between heat transfer and mass transfer.
8. Go through all the steps in converting Eq. 19.3-4 into Eq. 19.3-6. Why is the latter (approximate) result important?
9. Comment on the statement at the end of Example 19.4-1 that the rate of heat transfer is directly affected by simultaneous mass transfer, whereas the reverse is not true.

PROBLEMS

- 19A.1. Dehumidification of air** (Fig. 19.4-1). For the system of Example 19.4-1, let the vapor be H_2O and the stagnant gas be air. Assume the following conditions (which are representative in air conditioning): (i) at $z = \delta$, $T = 80^\circ F$ and $x_{H_2O} = 0.018$; (ii) at $z = 0$, $T = 50^\circ F$.
- (a) For $p = 1$ atm, calculate the right side of Eq. 19.4-9.
 - (b) Compare the conductive and diffusive heat flux at $z = 0$. What is the physical significance of your answer?
- Answer:* (a) 1.004
- 19B.1. Steady-state evaporation** (Fig. 18.2-1). Rework the problem solved in §18.2, dealing with the evaporation of liquid A into gas B , starting from Eq. 19.1-17.
- (a) First obtain an expression for v^* , using Eq. (M) of Table 17.8-1, as well as Fick's law in the form of Eq. (D) of Table 17.8-2.
 - (b) Show that Eq. 19.1-17 then becomes the following nonlinear second-order differential equation:

$$\frac{d^2 x_A}{dz^2} + \frac{1}{1-x_A} \left(\frac{dx_A}{dz} \right)^2 = 0 \quad (19B.1-1)$$

- (c) Solve this equation to get the mole fraction profile given in Eq. 18.2-11.
- 19B.2. Gas absorption with chemical reaction** (Fig. 18.4-1). Rework the problem solved in §18.4, by starting with Eq. 19.1-16. What assumptions do you have to make in order to get Eq. 18.4-4?
- 19B.3. Concentration-dependent diffusivity.** A stationary liquid layer of B is bounded by planes $z = 0$ (a solid wall) and $z = b$ (a gas-liquid interface). At these planes the concentration of A is c_{A0} and c_{Ab} respectively. The diffusivity \mathcal{D}_{AB} is a function of the concentration of A .
- (a) Starting from Eq. 19.1-5 derive a differential equation for the steady-state concentration distribution.
 - (b) Show that the concentration distribution is given by

$$\frac{\int_{c_A}^{c_{A0}} \mathcal{D}_{AB} dc_A}{\int_{c_{Ab}}^{c_{A0}} \mathcal{D}_{AB} dc_A} = \frac{z}{b} \quad (19B.3-1)$$

- (c) Show that the molar flux at the solid-liquid surface is

$$N_{A2}|_{z=0} = \frac{1}{b} \int_{c_{Ab}}^{c_{A0}} \mathcal{D}_{AB}(c_A) dc_A \quad (19B.3-2)$$

- (d) Now assume that the diffusivity can be expressed as a Taylor series in the concentration

$$\mathcal{D}_{AB}(c_A) = \bar{\mathcal{D}}_{AB} [1 + \beta_1(c_A - \bar{c}_A) + \beta_2(c_A - \bar{c}_A)^2 + \dots] \quad (19B.3-3)$$

in which $\bar{c}_A = \frac{1}{2}(c_{A0} + c_{Ab})$ and $\bar{\mathcal{D}}_{AB} = \mathcal{D}_{AB}(\bar{c}_A)$. Then, show that

$$N_{A2}|_{z=0} = \frac{\bar{\mathcal{D}}_{AB}}{b} (c_{A0} - c_{Ab}) \left[1 + \frac{1}{12} \beta_2 (c_{A0} - c_{Ab})^2 + \dots \right] \quad (19B.3-4)$$

- (e) How does this result simplify if the diffusivity is a linear function of the concentration?



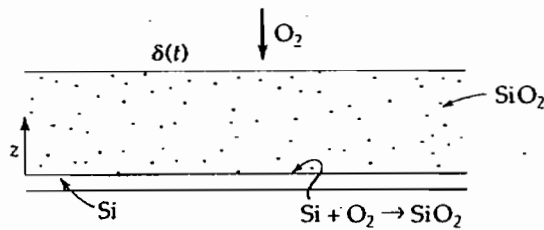


Fig. 19B.4. Oxidation of silicon.

19B.4. Oxidation of silicon (Fig. 19B.4).¹ A slab of silicon is exposed to gaseous oxygen (species A) at pressure p , producing a layer of silicon dioxide (species B). The layer extends from the surface $z = 0$, where the oxygen dissolves with concentration $c_{A0} = Kp$, to the surface at $z = \delta(t)$, where the oxygen and silicon undergo a first-order reaction with rate coefficient k_1'' . The thickness $\delta(t)$ of the growing oxide layer is to be predicted. A quasi-steady-state method is useful here, inasmuch as the advancement of the reaction front is very slow.

(a) First solve the diffusion equation of Eq. 19.1-18, with the term $\partial c_A / \partial t$ neglected, and apply the boundary conditions to obtain

$$c_A = c_{A0} - (c_{A0} - c_{A\delta}) \frac{z}{\delta} \quad (19B.4-1)$$

in which the concentration $c_{A\delta}$ at the reaction plane is as yet unknown.

(b) Next use an unsteady-state molar O_2 balance on the region $0 < z < \delta(t)$ to obtain, with the aid of the Leibniz formula of §C.3,

$$c_{A\delta} \frac{d\delta}{dt} = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dc_A}{dz} - k_1'' c_{A\delta} \quad (19B.4-2)$$

(c) Now write an unsteady-state molar balance on SiO_2 in the same region to obtain

$$+k_1'' c_{A\delta} = \frac{1}{\bar{V}_B} \frac{d\delta}{dt} \quad (19B.4-3)$$

(d) In Eq. 19B.4-2, evaluate $d\delta/dt$ from Eq. 19B.4-3 and dc_A/dz from Eq. 19B.4-1. This will yield an equation for $c_{A\delta}$:

$$\frac{k_1'' \delta \bar{V}_B}{\mathcal{D}_{AB}} c_{A\delta}^2 + \left(1 + \frac{k_1'' \delta}{\mathcal{D}_{AB}}\right) c_{A\delta} = c_{A0} \quad (19B.4-4)$$

Inserting numerical values into Eq. 19B.4-4 shows that the quadratic term can safely be neglected.¹

(e) Combine Eqs. 19B.4-3 and 19B.4-4 (without the quadratic term) to get a differential equation for $\delta(t)$. Show that this leads to

$$\frac{\delta^2}{2\mathcal{D}_{AB}} + \frac{\delta}{k_1''} = \bar{V}_B c_{A0} t \quad (19B.4-5)$$

which agrees with experimental data.¹ Interpret the result.

19B.5. The Maxwell-Stefan equations for multicomponent gas mixtures. In Eq. 17.9-1 the Maxwell-Stefan equations for the mass fluxes in a multicomponent gas system are given. Show that these equations simplify for a binary system to Fick's first law, as given in Eq. 17.1-5.

19B.6. Diffusion and chemical reaction in a liquid.

(a) A solid sphere of substance A is suspended in a liquid B in which it is slightly soluble, and with which it undergoes a first-order chemical reaction with rate constant k_1'' . At steady

¹ R. Ghez, *A Primer of Diffusion Problems*, Wiley-Interscience, New York (1988), pp. 46-55; this book discusses a number of problems that arise in the microelectronics field.

state the diffusion is exactly balanced by the chemical reaction. Show that the concentration profile is

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{R}{r} \frac{e^{-br/R}}{e^{-b}} \quad (19B.6-1)$$

in which R is the radius of the sphere, c_{A0} is the molar solubility of A in B , and $b^2 = k_1'' R^2 / \mathcal{D}_{AB}$.
(b) Show by quasi-steady-state arguments how to calculate the gradual decrease in diameter of the sphere as A dissolves and reacts. Show that the radius of the sphere is given by

$$R^2 = R_0^2 - 2 \frac{\mathcal{D}_{AB} c_{A0} (1+b)}{M_A \rho_{\text{sph}}} (t - t_0) \quad (19B.6-2)$$

in which R_0 is the sphere radius at time t_0 , and ρ_{sph} is the density of the sphere.

19B.7. Various forms of the species continuity equation.

(a) In this chapter the species equation of continuity is given in three different forms: Eq. 19.1-7; Eq. (A) of Table 19.2-1, and Eq. (B) in Table 19.2-3. Show that these three equations are equivalent.

(b) Show how to get Eq. 19.1-15 from Eq. 19.1-11.

19C.1. Alternate form of the binary diffusion equation. In the absence of chemical reactions, Eq. 19.1-17 can be written in terms of v rather than v^* by using a different measure of concentration—namely, the logarithm of the mean molecular weight:²

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln M + (v \cdot \nabla \ln M) = \mathcal{D}_{AB} \nabla^2 \ln M \quad (19C.1-1)$$

in which $M = x_A M_A + x_B M_B$. (Caution: Solution is lengthy.)

Equation 19C.1-1 is difficult to solve even for the stagnant gas film of §18.2, because of the variable mass density ρ that appears in the continuity equation (Eq. A of Table 19.2-3).

19D.1. Derivation of the equation of continuity. In §19.1 the species equation of continuity is derived by making a mass balance on a small rectangular volume $\Delta x \Delta y \Delta z$ fixed in space.

(a) Repeat the derivation for an arbitrarily shaped volume element V with a sufficiently smooth fixed boundary S . Show that the species mass balance can be written as

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_A dV = - \int_S (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_A) dS + \int_V r_A dV \quad (19D.1-1)$$

Use the Gauss divergence theorem to convert the surface integral to a volume integral, and then obtain Eq. 19.1-6.

(b) Repeat the derivation using a region of fluid contained within a surface, each point of which is moving with local mass average velocity.

19D.2. Derivation of the equation of change for temperature for a multicomponent system. Derive Eq. (F) in Table 19.2-4 from Eq. (E). We suggest the following sequence of steps:

(a) Since the enthalpy is an extensive thermodynamic property, we can write

$$H(m_1, m_2, m_3, \dots, m_N) = m \hat{H}(\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_{N-1}) \quad (19D.2-1)$$

in which the m_α are the masses of the various species, m is the sum of the m_α , and the $\omega_\alpha = m_\alpha/m$ are the corresponding mass fractions. Both H and \hat{H} are understood to be functions of T and p as well as of composition. Use the chain rule of partial differentiation to show that

$$(\alpha \neq N) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial m_\alpha} \right)_{m_\gamma} = \sum_{\beta=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \omega_\beta} \right)_{\omega_\gamma} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{m_\beta}{m} \right) + \hat{H} \quad (19D.2-2)$$

² C. H. Bedingfield, Jr., and T. B. Drew, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1164–1173 (1950).

$$(\alpha = N) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial m_N} \right)_{m,} = \sum_{\beta=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \omega_{\beta}} \right)_{\omega,} \left(-\frac{m_{\beta}}{m} \right) + \hat{H} \quad (19D.2-3)$$

Subtraction then gives for $\alpha \neq N$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial m_{\alpha}} \right)_{m,} - \left(\frac{\partial H}{\partial m_N} \right)_{m,} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \omega_{\alpha}} \right)_{\omega,} \quad (19D.2-4)$$

The subscript $\omega,$ means "holding all other mass fractions constant."

(b) The left side of Eq. (E) can be expanded by regarding the enthalpy per unit mass to be a function of $p, T,$ and the first $(N - 1)$ mass fractions:

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial p} \right)_{T, \omega,} \frac{Dp}{Dt} + \rho \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_{p, \omega,} \frac{DT}{Dt} + \rho \sum_{\alpha=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \omega_{\alpha}} \right)_{p, T, \omega,} \frac{D\omega_{\alpha}}{Dt} \quad (19D.2-5)$$

Next, verify that the coefficients of the substantial derivatives can be identified as

$$\rho \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial p} \right)_{T, \omega,} = 1 - \left(\frac{\partial \ln \hat{V}}{\partial \ln T} \right)_{p, \omega,} \quad (19D.2-6)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_{p, \omega,} = \rho \hat{C}_p \quad (19D.2-7)$$

The coefficient of $\rho(D\omega_{\alpha}/Dt)$ has already been given in Eq. 19D.2-4.

(c) Substitute the coefficients into Eq. 19D.2-5, and then use Eq. 19.1-14 to eliminate $\rho(D\omega_{\alpha}/Dt)$, and verify that $(\partial H/\partial m_{\alpha})_{p, T, m,}$ is the same as $(\hat{H}_{\alpha}/M_{\alpha})$. The summation on α , which goes from 1 to $N - 1$, now has to be appropriately rewritten as a summation from 0 to N , by using Eq. (K) of Table 17.8-1 and the fact that $\sum_{\alpha} r_{\alpha} = 0$.

(d) Then combine the results of (a), (b), and (c) with Eq. (E) to get Eq. (F).

- 19D.3. Gas separation by atmolysis or "sweep diffusion"** (Fig. 19D.3). When two gases A and B are forced to diffuse through a third gas C , there is a tendency of A and B to separate because of the difference in their diffusion rates. This phenomenon was first studied by Hertz,³ and later by Maier.⁴ Benedict and Boas⁵ studied the economics of the process particularly with regard to isotope separation. Keyes and Pigford⁶ contributed further to both theory and experiment.

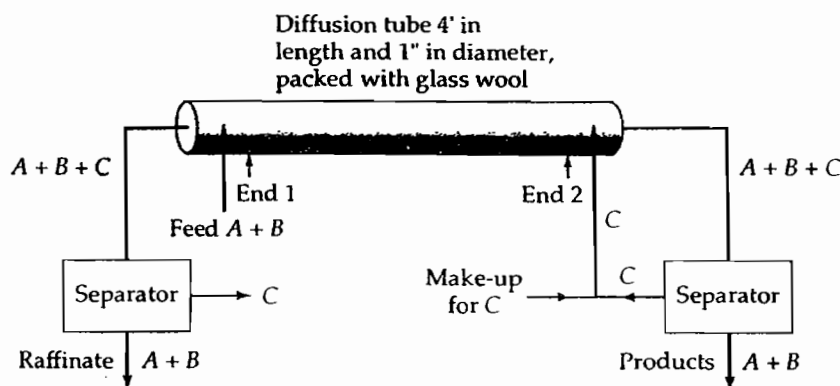


Fig. 19D.3. The Keyes-Pigford experiment for studying atmolysis.

³ G. Hertz, *Zeits. f. Phys.*, **91**, 810-815 (1934).

⁴ G. G. Maier, *Mechanical Concentration of Gases*, U.S. Bureau of Mines Bulletin 431 (1940).

⁵ M. Benedict and A. Boas, *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 51-62, 111-122 (1951).

⁶ J. J. Keyes, Jr., and R. L. Pigford, *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 215-226 (1957).

In their experimental arrangement, C was a condensable vapor, which could be separated from A and B by lowering the temperature so that C would be liquefied.

We want to study the details of the three-component diffusion taking place in the diffusion tube of length L , when the apparatus is operated at steady state. Obtain an expression relating the concentrations x_{A1} and x_{B1} at the feed end of the tube to the concentrations x_{A2} and x_{B2} at the product end. This expression will contain the molar fluxes of the three species, which are controlled by the rates of addition of materials in the two entering streams.

Use the following notation for dimensionless quantities: $\zeta = z/L$ for the distance down the tube from the feed entrance; $r_A = \mathcal{D}_{AB}/\mathcal{D}_{AC}$ and $r_B = \mathcal{D}_{AB}/\mathcal{D}_{BC}$ for the diffusivity ratios; and $\nu_\alpha = N_{\alpha z}L/c\mathcal{D}_{AB}$ for the molar fluxes (with $\alpha = A, B, C$).

(a) Shows that, in terms of these dimensionless quantities, the Maxwell–Stefan equations for the diffusion are

$$\frac{dx_A}{d\zeta} = Y_{AA}x_A + Y_{AB}x_B + Y_A \quad (19D.3-1)$$

$$\frac{dx_B}{d\zeta} = Y_{BA}x_A + Y_{BB}x_B + Y_B \quad (19D.3-2)$$

where $Y_{AA} = \nu_B + r_A(\nu_A + \nu_C)$, $Y_{AB} = \nu_A(r_A - 1)$, and $Y_A = -r_A\nu_A$, and the remaining quantities are obtained by interchanging A and B.

(b) By using Laplace transforms, solve Eqs. 19D.3-1 and 2 to get the concentration profiles for A and B in the tube.

(c) Show that the terminal concentrations are interrelated thus,

$$x_{A2} = \frac{X_A(x_{A1}, x_{B1}; 0)}{p_+ p_-} + \frac{X_A(x_{A1}, x_{B1}; p_+) \exp p_+}{p_+(p_+ - p_-)} + \frac{X_A(x_{A1}, x_{B1}; p_-) \exp p_-}{p_-(p_+ - p_-)} \quad (19D.3-3)$$

in which

$$p_\pm = \frac{1}{2}[(Y_{AA} + Y_{BB}) \pm \sqrt{(Y_{AA} + Y_{BB})^2 + 4Y_{AB}Y_{BA}}] \quad (19D.3-4)$$

$$X_A(x_{A1}, x_{B1}; p) = p^2 x_{A1} + p(Y_A - x_{A1}Y_{BB} + x_{B1}Y_{AB}) + (Y_{AB}Y_B - Y_{BB}Y_A) \quad (19D.3-5)$$

A similar expression may be obtained for x_{B2} . Keyes and Pigford⁶ give further results for special cases.

19D.4. Steady-state diffusion from a rotating disk.⁷ A large disk is rotating with an angular velocity Ω in an infinite expanse of liquid B. The surface is coated with a material A that is slightly soluble in B. Find the rate at which A dissolves in B. (The solution to this problem can be applied to a disk of finite radius R with negligible error.)

The fluid dynamics of this problem was developed by von Kármán⁸ and later corrected by Cochran.⁹ It was found that the velocity components can be expressed, except near the edge, as

$$v_r = \Omega r F(\zeta); \quad v_\theta = \Omega r G(\zeta); \quad v_z = \sqrt{\Omega \nu} H(\zeta) \quad (19D.4-1)$$

in which $\zeta = z\sqrt{\Omega/\nu}$. The functions F , G , and H have the following expansions,⁸

$$F = a\zeta - \frac{1}{2}\zeta^2 - \frac{1}{3}b\zeta^3 - \frac{1}{12}b^2\zeta^4 - \dots \quad (19D.4-2)$$

$$G = 1 + b\zeta + \frac{1}{2}a\zeta^2 + \frac{1}{12}(ab - 1)\zeta^3 - \dots \quad (19D.4-3)$$

$$H = -a\zeta^2 + \frac{1}{3}\zeta^3 + \frac{1}{6}\zeta^4 + \dots \quad (19D.4-4)$$

in which $a = 0.510$ and $b = -0.616$. It is further known that, in the limit as $\zeta \rightarrow \infty$, $H \rightarrow -0.886$, and F , G , F' , and G' all approach zero. Also it is known that the boundary layer thickness is proportional to $\sqrt{\nu/\Omega}$, except near the edge of the disk.

⁷ V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962), §11.

⁸ T. von Kármán, *Zeits. f. angew. Math. u. Mech.*, **1**, 244–247 (1921).

⁹ W. G. Cochran, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **30**, 365–375 (1934).

The diffusion equation of Eq. 19.1-16 with the known velocity components is to be solved under the boundary conditions that: $\rho_A = \rho_{A0}$ at $z = 0$; $\rho_A = 0$ at $z = \infty$; and $\partial\rho_A/\partial r = 0$ at $r = 0, \infty$. Since there can be but one solution to this linear problem, it may be seen that a solution of the form $\rho_A(z)$ can be found that satisfies the differential equation and all the boundary conditions. Thus, the solution for ρ_A does not depend on the radial coordinate in the region considered.

(a) Show that at steady-state Eq. 19.1-16 gives

$$H(\zeta) \frac{d\rho_A}{d\zeta} = \frac{1}{Sc} \frac{d^2\rho_A}{d\zeta^2} \quad (19D.4-5)$$

(b) Solve Eq. 19D.4-5 to get, for large Schmidt number,

$$\frac{\rho_A}{\rho_{A0}} = 1 - \frac{(\frac{1}{3}aSc)^{1/3}}{\Gamma(\frac{4}{3})} \int_0^\zeta \exp(-\frac{1}{3}aSc\bar{\zeta}^3) d\bar{\zeta} \quad (19D.4-6)$$

(c) Show that the mass flux at the surface of the disk is⁷

$$j_{Az}|_{z=0} = 0.620 \frac{\rho_{A0} D_{AB}^{2/3} \Omega^{1/2}}{\nu^{1/6}} \quad (19D.4-7)$$

for large Schmidt number. Clearly, if desired, one could use higher terms in the series expansion for H and extend the Schmidt-number range.¹⁰ This system has been used for studying the removal of solid behenic acid from stainless-steel surfaces.¹¹

¹⁰ D. Schuhmann, *Physicochemical Hydrodynamics (V. G. Levich Festschrift)*, Vol. 1 (D. B. Spalding ed.), Advance Publications Ltd., London (1977), pp. 445-459; see also K.-T. Liu and W. E. Stewart, *Intl. Jnl. Heat and Mass Trf.*, 15, 187-189 (1972).

¹¹ C. S. Grant, A. T. Perka, W. D. Thomas, and R. Caton, *AIChE Journal*, 42, 1465-1476 (1996).

Comparison of corresponding ordinates, and use of Eq. 16.4-13, gives

$$\frac{T^{3/2} D_{AB}^{-1}}{\Omega_{D,AB}} = \frac{p \sigma_{AB}^2}{0.0018583 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}} = \frac{2.95 \times 10^4}{1.0}$$

Here $p = 1$ atm and $\sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}} = \sqrt{\frac{1}{44.01} + \frac{1}{28.97}} = 0.239$

Hence
$$\sigma_{AB} = \left[(2.95 \times 10^4) (0.0018583) (0.2392) (1)^{-1} \right]^{1/2}$$

$$= 3.62 \text{ \AA}$$

Other sets of values will give nearly as good a fit a few such sets follow:

$\epsilon_{AB}/K, \text{ }^\circ K$	160	170	180
$\sigma_{AB}, \text{ \AA}$	3.63	3.60	3.57

The data at 1300°K and 1500°K were omitted in the t because they appear to be out of line; at any rate, they cannot be fitted very well by the theory for Lennard-Jones potential.

(b) From Table E-1 and Eqs. 16.4-15, 16 one gets the following predicted values:

$$\epsilon_{AB}/K = \sqrt{97.0 \times 190} = 136 \text{ }^\circ K$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (3.617 + 3.996) = 3.81 \text{ \AA}$$

The behavior predicted with these constants is shown by the broken line in the attached figure. The predicted values of D_{AB} are systematically low but the deviations are less than 6 percent.

(G) The definitions of \underline{J}_{MA}^* and x_A are first inserted in Eq. D to get:

$$c(\underline{v}_{MA} - \underline{v}_M^*) = -\frac{1}{x_A} c D_{AB} \nabla x_A$$

The corresponding result for species B is:

$$\begin{aligned} c(\underline{v}_{MB} - \underline{v}_M^*) &= -\frac{1}{x_B} c D_{AB} \nabla x_B \\ &= +\frac{1}{x_B} c D_{AB} \nabla x_A \end{aligned}$$

Subtraction of the second equation from the first gives:

$$\begin{aligned} c(\underline{v}_{MA} - \underline{v}_{MB}) &= -(c D_{AB} \nabla x_A) \left[\frac{1}{x_A} + \frac{1}{x_B} \right] \\ &= -(c D_{AB} \nabla x_A) \left[\frac{x_B + x_A}{x_A x_B} \right] \end{aligned}$$

Hence

$$c(\underline{v}_{MA} - \underline{v}_{MB}) = -\frac{c D_{AB}}{x_A x_B} \nabla x_A$$

(b) First interchange the labels A and B in Equation 16.2-1

$$\underline{J}_B^* = -c D_{BA} \nabla x_B$$

From Eq. 16.1-4, $\underline{J}_B^* = -\underline{J}_A^*$

Since $x_A + x_B = 1$, $\nabla x_B = -\nabla x_A$

With these substitutions in the first equation we get:

$$-\underline{J}_A^* = -c D_{BA} (-\nabla x_A)$$

Comparison with Eq. 16.2-1 shows that $D_{AB} = D_{BA}$.

16.J) Determination of Collision Parameters from Diffusivity Data

(a) The transformed data are as follows:

$T, ^\circ K$	293	400	600	800	1000	1300	1500
$(T^{3/2} D_{AB}^{-1}) \times 10^{-4}$	3.32	2.93	2.65	2.48	2.40	2.38	2.37

These data were plotted on logarithmic graph paper and then superimposed on a logarithmic plot of the function $\sqrt{2} D_{AB}$ versus xT/ϵ_{AB} , obtained from Table B-2. The resulting curve-fit is shown in the adjoining graph. Comparison of corresponding abscissae on the two plots gives

$$\epsilon_{AB}/x = T/(xT/\epsilon_{AB}) = 165/1.0 = 165^\circ K$$

