A را گزارش می کنند.

* هرچه ΔE_c کمتر باشد، عبور از فاز جامد راحت‌تر بوده است و بالعکس.

* روش دیگر که هست اگر $\ln q$ را برحسب $\frac{1}{T}$ رسم می‌کردیم و R^2 خط برازش شده بالا می‌بود

مکانیزم SDM می‌داشتیم

جلسه دوازدهم: ۹۵,۱,۱۵

قبل از اینکه مدل‌های انتقالی را توضیح بدهیم، نکاتی را در مورد نفوذ مولکولی بیان می‌کنیم.

می‌دانیم که برای یک مخلوط Binary می‌توان با استفاده از قانون اول فیک، رابطه زیر را نوشت:

$$\nabla x_A = \frac{x_A(N_A + N_B) - N_A}{CD_{AB}}$$

این رابطه برای مخلوط دوجزئی که A در B نفوذ می‌کند است و ∇x_A گرادیان غلظت A است.

اما اگر تعداد اجزاء بیشتر از ۲ جزء باشد باید چه کار کنیم؟؟

افرادی این بحث را برای مخلوط‌های چندجزئی تکمیل کردند که معروف‌ترین آنها مدل (S - M)

(استفان - ماکسول) است. این مدل تعمیم یافته مدل فیک برای مخلوط چندجزئی در حال نفوذ

(Stefan - Maxwell)

است.

طبق این رابطه:

$$\boxed{\nabla x_i = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{n} \frac{1}{C D_{ij}} \left(x_i N_j - x_j N_i \right)}$$

(N: شار مولی نسبت به مختصات ساکن (هم بالک و هم نفوذ را دارا است))

* این رابطه برای مخلوط ۲ جزئی به رابطه‌ی فیک (قانون اول فیک) تبدیل می‌شود.

HW 13: رابطه‌ی استفان - ماکسول را برای مخلوط ۲ جزئی و ۳ جزئی بنویسید.

توجه: رابطه‌ی استفان - ماکسول فوق برای مخلوط‌های ایده‌آل ($\Delta H_{mixing} = 0$) است.

- تا اینجا مباحث باقی مانده از فصل نفوذ را کامل کردیم، حالا به سراغ مدل‌های ترکیبی می‌رویم. یعنی مدل‌هایی که در ناحیه انتقالی باید استفاده شوند.

* در معرفی مدل‌های منفرد و تکی گفتیم که معیار انتخاب مدل مقایسه $2r_p$ و λ بود. گاهی اوقات اندازه λ طوری است که به صورت بینابین مدل‌های تکی قرار دارد. برای این کار باید از مدل‌های ترکیبی استفاده کرد.

* برای مدل‌های ترکیبی هم باید با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده، نوع مدل را انتخاب کنیم. یعنی داده‌های آزمایشگاهی باید با مدل منطبق باشد.

* مدل‌های ترکیبی طبقه‌بندی به صورت زیر دارند:

مدل ADM (Advective diffusive Model)

مدل‌های ترکیبی : (Combined Mechnisms)

مدل ترکیبی ویسکوز - نادسن (vis couse - knudsen)

مدل DGM

مدل ADM :

ترکیب دو تا مکانیزم زیر است :

① Modified Darcy (klinkenberg)

② ordinary Diffusion (نفوذ معمولی)

در واقع مدل ADM یک ترکیب خطی از دو مدل فوق است. مدل ADM ساده‌ترین مدل ترکیبی است و برای مخلوط‌های ۲ جزئی کاربرد دارد. این مدل به صورت زیر است : (بعد از اشتراک گیری)

$$\boxed{N_i = x_i \frac{-k_0}{\mu_j}\left(1+\frac{b_0}{P_{av}}\right)(P_{av})\frac{\Delta P}{L} - x_i D_{ij}^{e}\frac{\Delta P}{LRT}}$$

اگر طرح خالص داشتیم (یعنی تک جزئی) در اینصورت در فرمول بالا ($x_i = 1$) خواهد شد و داریم :

$$\boxed{N_i^{pure} = \frac{-k_0}{\mu_j}\left(1+\frac{b_0}{P_{ave}}\right)(P_{ave})\left(\frac{\Delta P}{L}\right) - \frac{\varepsilon}{TRT}D_{ij}\frac{\Delta P}{L}}$$

یادآوری : ضریب نفوذ موثر برابر است با :

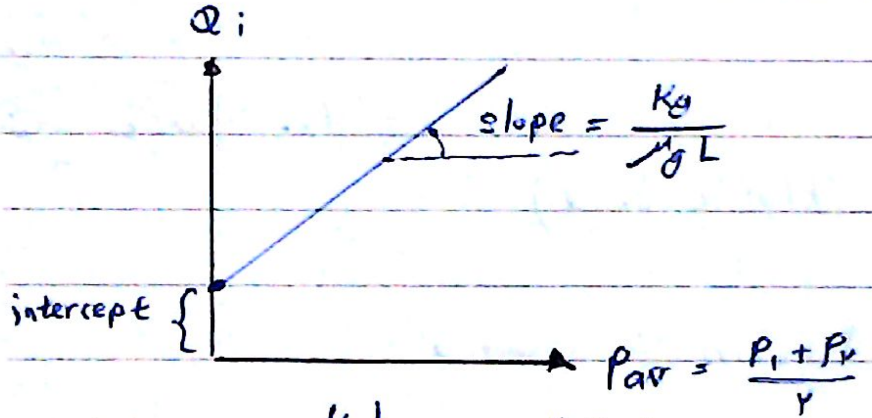
$$D^e_{ij} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij}$$

برای محاسبه‌ی permeance داریم :

$$\boxed{Q_i = \frac{N_i}{\Delta P} = \frac{K_g}{\mu_g L}\left(P_{av} + b_g\right) - \frac{\varepsilon D_{ij}}{\tau L}}$$

$$\Delta P = P_1 - P_2 > 0$$

برای چک کردن این مدل باید Q را از آزمایش به دست بیاوریم و این داده‌ها را بر حسب P_{av} رسم کنیم :



$$\text{intercept} = \frac{K_g b_g}{\mu_g L} - \frac{\varepsilon D_{ij}}{\tau L R T}$$

* از رابطه‌ی slope پارامتر K_g به دست می‌آید و با جایگذاری در رابطه‌ی intercept می‌توان $\frac{\varepsilon}{\tau}$ را به دست آورد.

پس پارامترهای مدل ADM عبارت‌اند از K_g و $\frac{\varepsilon}{\tau}$ هستند که به صورت بالا محاسبه می‌شوند.

مدل ویسکوز - نادسن

قبلاً گفتیم که مدل ویسکوز زمانی کاربرد دارد که ($\lambda << r_p$) باشد و مدل نادسن زمانی به کار

می‌دهیم که $\lambda \approx r_p$ می‌بود. حالا اگر λ بین این دو محدوده قرار داشت، باید چکار کنیم؟

در حدود اندازه هم، کمی بزرگتر

در بین این دو محدوده، یک جای مدل ویسکوز به مدل نادسن تبدیل می‌شود و ما با انتقال مکانیزم

مواجه هستیم. بنابراین باید از مدل ترکیبی ویسکوز - نادسن استفاده کنیم، در نتیجه داریم:

$$N_t = N_{Kn} + N_v$$

N_{Kn} و N_v را از رابطه‌های که جلسات قبل به دست آوردیم جایگذین می‌کنیم:

$$N_t = -\frac{\varepsilon}{\tau}\frac{r_p^2}{8\mu}\frac{p\,dp}{RT\,dz} - \frac{2}{3}\frac{\varepsilon r_p}{\tau}\left(\sqrt{\frac{8}{\pi RTM}}\right)\frac{dp}{dz}$$

حالا باید این معادله را حل کنیم:

$$\int_0^L N_t \cdot dz = \int_{P_1}^{P_2} -\frac{\varepsilon}{\tau}\frac{r_p^2}{8\mu}\frac{p\,d.p}{RT\,dz} - \int_{P_1}^{P_2} \frac{2}{3}\frac{\varepsilon r_p}{\tau}\sqrt{\frac{8}{\pi RTM}}\,dp$$

$$\longrightarrow \boxed{N_t = \frac{-\varepsilon}{\tau}\left(A r^2 p_{av} + B r\right)\frac{\Delta p}{L}}$$

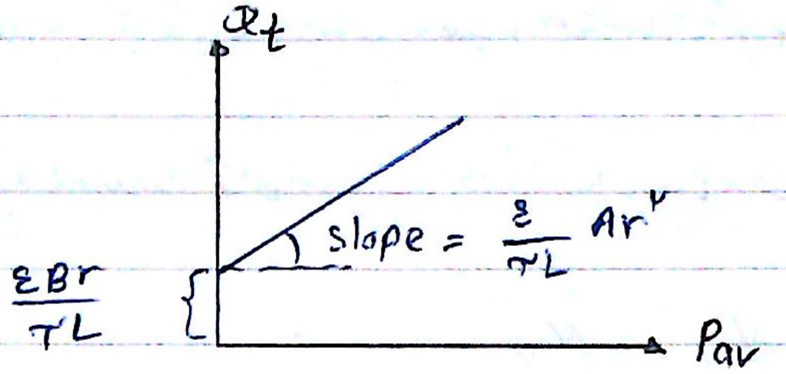
که در این رابطه:

$$A = \frac{1}{8\mu RT} \quad , \quad B = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{8}{\pi RTM}}$$

برای به دست آوردن permeance خواهیم داشت:

Subject:
Yare: Month: Day: Page: ( )

$$\boxed{Q_t = \frac{N_t}{\Delta p} = \frac{\varepsilon}{\tau L}\left(A r^2 P_{av} + B r\right)}$$



حالا باید Q_t را بر حسب P_{av} به صورت فوق رسم کرد و شیب و عرض از مبدأ را به دست آورد.

* در بعضی کتاب ها برای مدل ویسکوز - نادسن به صورت زیر نوشته شده:

$$Q_t = Q_{Kn} + Q_v$$

$$\boxed{Q_t = Q_{Kn}\left(1 + \frac{3}{16}\,\frac{r}{\mu}\,\frac{P_{av}}{v_{Kn}}\right)}$$

که در اینجا رابطه v_{Kn} را که قبلاً معرفی کرده بودیم به صورت مقابل است:

$$v_{Kn} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

* همچنین Q_t را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\boxed{Q_t = Q_{Kn}\left(1 + \frac{3}{16}\,\Delta\right)}$$

KABIR که در این رابطه Δ برابر است با:

$$\Delta = \frac{\pi}{K_n}$$

که در اینجا K_n عدد نادسن (Knudsen number) است و برابر است با:

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p}$$

* همان طور که می دانیم برای مدل ویسکوز $\lambda \ll d_p$ است، بنابراین عدد نادسن برای مدل ویسکوز عدد بسیار کمی است. برای مکانیزم نادسن، K_n عدد بزرگی است و برای مدل ترکیبی حدود ۱ تا ۲ است.

در بعضی از موارد معیاری که برای انتخاب مکانیزم در نظر می گیرند عدد نادسن است. برای مثال:

برای مطالعه تراوایی گاز آرگون: Ar : گاز آرگون

در حالتی که فشار متوسط و دما به صورت مقابل است:

$P_{av} = 1\,bar$

$T = 25°c$

همچنین اگر اندازه حفره $r = 10\,nm$ باشد، در این صورت عدد نادسن $K_n = 7$ خواهد بود.

یعنی اگر λ را در شرایط بالا محاسبه کنیم و $\frac{\lambda}{d_p}$ را حساب کنیم حاصل ۷ خواهد شد.

در این حالت متوجه شده اند که ۹۸٪ از جریان به صورت نفوذ نادسن است و تنها ۲٪ مدل ویسکوز

حالا برای همان گاز آرگون در دمای اطاق و فشار ۱ اتمسفر اگر $r = 1\,\mu m$ باشد (۱۰۰ برابر نمونه

حالت قبل) در اینجا مقدار عدد نادسن $Kn = 0/07$ خواهد بود. با ... مطالعه نمودارهای مربوط

شده اند که : ٪۶۷ ویسکوز و ٪۳۳ نادسن داریم. پس به طور خلاصه :

گاز Ar ، $T = 25°C$ ، $P_{av} = 1\,bar$ ⟶

$r = 1\,nm \rightarrow Kn = 7 \rightarrow$ نادسن ٪۹۸ ، ویسکوز ٪۲

$r = 1\,\mu m \rightarrow Kn = 0/07 \rightarrow$ ویسکوز ٪۶۷ ، نادسن ٪۳۳

* پس وقتی که $r = 1\,\mu m$ است، نه مدل ویسکوز به تنهایی داده های آزمایشگاهی را توجیه می کند و مثلاً نه مدل نادسن به تنهایی می تواند این کار را انجام دهد. بنابراین ترکیبی از این دو مدل را باید استفاده کنیم.

* درصدهای به دست آمده با تقسیم شار هر مدل به شار کل به دست می آید. مثلاً برای $r = 1\,\mu m$

$\frac{Q_{kn}}{Q_t} = ٪۳۳$ خواهد بود.

از مثال بالا متوجه می شویم که با کاهش dp ، مدل نادسن غالب شده است. حتی اگر r را

از $10\,nm$ هم کمتر کنیم و به حدود اندازه مولکولی Ar برسانیم، در این حالت غربال مولکولی

داریم و باید از مدل های نفوذ آزمایشی ... استفاده کنیم.

بنابراین بین $r = 1\,\mu m$ و $r = 10\,nm$ برای گاز آرگون در دمای $25^\circ C$ و $P_{av} = 1\,bar$ ناحیه انتقالی خواهیم داشت.

مدل DGM :

DGM مخفف Dusty gas Model است و مدل گاز غباری نام دارد.

در این مدل ناحیه جامد متخلخل به صورت مولکول های درشت، اما ساکن و مولکول گاز به صورت مولکول های کوچک در حال حرکت فرض می شوند.

در مدل DGM، همه مدل های زیر در نظر گرفته می شوند:

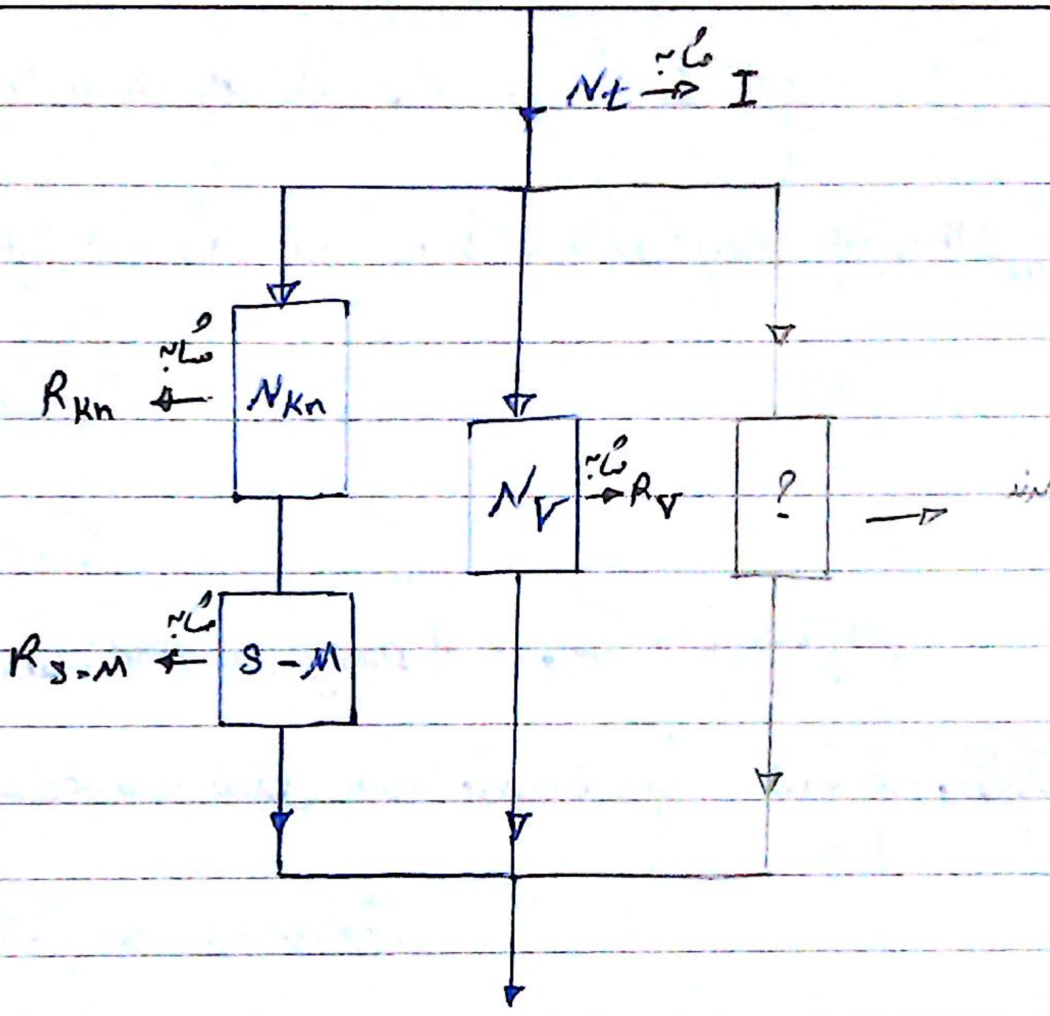
1) نفوذ مولکولی چندجزئی (مقاومت مولکول ها نسبت به هم؛ مقطع جاذب سیال را در نظر می گیرد) ← همان مدل S-M

2) جریان ویسکوز

3) نفوذ نادسن

هر سه این مدل ها به صورت غیرخطی با یکدیگر ترکیب شده اند.

برای این مدل می توان ... فرضیات زیر را در نظر گرفت:



نکته: بهترین مدل برای انطباق داده های آزمایشگاهی طبق مدل DGM است...

تابع ریاضی این مدل به صورت زیر است:

$$-\frac{P}{RT}\nabla x_i - \frac{x_i}{RT}\left(1+\frac{B_0^e}{D^e_{k,i}\,\mu P}\right)\nabla P = \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{n} \frac{x_j N_i - x_i N_j}{D^e_{ij}} + \frac{N_i}{D^e_{k,i}} \qquad i = 1 و 2 و \ldots n$$

این مدل انتقال جرم چندجزئی را در محیط متخلخل در نظر می‌گیرد. بنابراین می‌توان برای ۲ جزئی

یا تک جزئی (pure) ساده اش کرد.

گفتیم این مدل DGM ترکیبی از مدل هاست: نفوذ مولکولی چند جزئی، جریان ویسکوز و نادسن

با توجه به رابطه:

$$\frac{N_i}{D^e_{K,i}}$$: نفوذ نادسن را مدنظر می‌گیرد

$$-\frac{x_i}{RT}\left(1+\frac{B_0^e}{D^e_{K,i}\,\mu}P\right)\nabla P$$: جریان ویسکوز

$$\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}\frac{x_j N_i - x_i N_j}{D^e_{ij}}$$: استفان - ماکسول

$$\frac{-P}{RT}\nabla x_i$$ ← مربوط به جملات سمت راست رابطه است.

پارامترهای مدل DGM:

1) B_0^e: ثابت تراوایی : (permability constant)

2) K_0^e: ثابت نادسن (Knudsen constant)

3) $\frac{\varepsilon}{\tau}$: نسبت تخلخل به پیچش

* $D^e_{K,i}$ که در رابطه‌ی صفحه قبل ظاهر شده برابر است با:

$$\boxed{D^e_{K,i} = \frac{4}{3}K_0^e\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}}$$

و ثابت نادسن برابر است با:

$$\boxed{K_0^e = \frac{\varepsilon}{\tau}\frac{d_p}{4}}$$

همچنین ضریب D^e که در رابطه‌ی انیشتین - ماکسول ظاهر شد:

$$\boxed{D^e_{ij} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij}}$$

* چون رابطه انیشتین ماکسول را برای ناحیه متخلخل به کار بردیم، برای همین دیگر نباید D_{ij} که ضریب نفوذ سیال صاف (clear fluid) است استفاده کنیم و باید آن را اصلاح کنیم (D^e_{ij})

(مشابه ضریبی که برای رابطه‌ی فیک به دست آوردیم)

مطالعات نشان می‌دهد که B^e_0 به صورت زیر با K^e_0 رابطه دارد:

$$B^e_0 = \frac{K^e_0 \, d_p}{8}$$

حال اگر رابطه‌ی K^e_0 را جایگذاری کنیم، رابطه‌ای برای B^e_0 پیدا می‌کنیم. (در اصل B^e_0 همین دارسی بود، چون در ترم جریان ویسکوز ظاهر شده است)

$$\boxed{B^e_0 = \frac{\varepsilon}{\tau}\frac{r_p^2}{8}}$$

* این رابطه به دست آمده را برای جریان ویسکوز داشتیم.

* همچنین اگر K^e_0 را در رابطه‌ی $D_{K_{0i}}$ قرار بدهیم، همان ضریب نادسن به دست خواهد آمد.

اگر بخواهیم مدل DGM را برای مخلوط دوجزئی (Binary) بدست بیاوریم، باید برای $n=2$

رابطه‌ی صفحه ۱۲۶ جزوه را بازنویسی کنیم و N_1 را بیرون بکشیم:

for Binary

$$\boxed{N_1 = -\frac{\left(D_{1K} D_{12}^e \frac{p}{RT} \nabla x_1\right) + \left[D_{1K}\left(D_{12}^e + D_{2K}^e\right) x_1 \frac{\nabla p}{RT}\right]}{D_{12}^e + x_1 D_{2K}^e + x_2 D_{1K}^e} - \frac{x_1 B_0^e \, p \nabla p}{\mu RT}}$$

HW14. رابطه فوق را از معادله DGM بدست بیاورید. (یک دو معادله دو مجهول بدست می‌آید

و با حل کردنش N_1 و N_2 بدست می‌آید)

((D_{1K} همان D_{K_i} به ازای $i=1$ است))

* همان‌طور که مشاهده می‌شود، عبارت اول به صورت $\left(D_{1K} D_{12}^e \frac{p}{RT} \nabla x_1\right)$ مربوط به نفوذ معمولی

است ولی باز هم ضریب نادسن در آن تاثیرگذار است (D_{1K})

همچنین عبارت $\left[D_{1K}\left(D_{12}^e + D_{2K}^e\right) x_1 \frac{\nabla p}{RT}\right]$ گرادیان فشار دارد. از طرفی گفته بودیم که

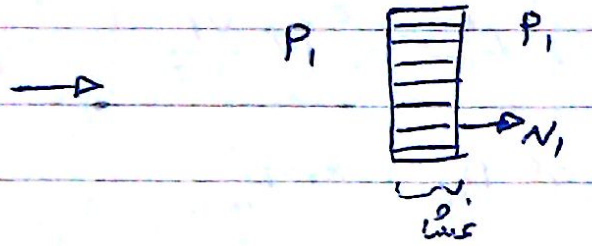
زمانی که نفوذ داریم $(\nabla p = 0)$ است. این رابطه می‌گوید اگر گرادیان فشار داشته باشیم به این صورت

تاثیرگذار است.

در عبارت $x_1 \frac{B_0^e P \nabla P}{\mu R T}$ هم گرادیان فشار را و جریان ویسکوز را لحاظ کرده است.

* حالا اگر بخواهیم این رابطه را با نفوذ مولکولی خالص مقایسه کنیم، باید گرادیان فشار (∇P) را برابر با صفر بگیریم:

اگر $\nabla P = 0$



در این صورت N عبارت است از: (در رابطه صفحه قبل $\nabla P = 0$ می‌گذاریم)

$$N_1 = - \frac{D_{1K}^e \, D_{12}^e \left(\frac{P}{RT}\right) \nabla x_1}{D_{12}^e + x_1 D_{2K}^e + x_2 D_{1K}^e}$$

* اگر در رابطه‌ی مدل نادسن که در جلسات قبل معرفی کردیم (صفحه ۱۰۰ جزوه)، گرادیان فشار را صفر بگیریم ($\nabla P = 0$)، در این صورت شار نادسن J_{Kn} صفر می‌شود. اما در مدل DGM با اینکه $\nabla P = 0$ است، اثر نادسن را باز هم در نظر می‌گیرد. یعنی بیان می‌کند مدل نادسن در نفوذ معمولی دخالت دارد. این یک تفاوت بین این مدل DGM با مدل‌های دیگر است چون با اینکه گرادیان فشار نداریم، اثر نادسن را در ضریب نفوذ آوردیم. این یک مزیت برای مدل DGM است. به عبارت دیگر این مدل می‌گوید که اگر فشارهای دو طرف غشا ثابت و یکسان باشد

فقط نفوذ مولکولی داریم اما علاوه بر اینکه مولکول ها برای نفوذ با هم رقابت می کنند ، برخورد مولکول ها

با دیواره حفره جامد هم در نظر گرفته می شود. چون D_{12}^{e} تابعی از K_0^{e} است و K_0^{e} تابعی از

اندازه حفرات (d_p) است.

* پس هم جنس گاز (M_i) و هم اندازه حفره ذرات جامد (d_p) در نفوذ مولکولی را تاثیر می دهد.

* مدل DGM برای مخلوط های Binary خیلی خوب پیش بینی می کند.

* اگر مدل DGM را برای گاز خالص (pure) و تک جزئی بخواهیم بنویسیم ، در این حالت

تفاوت بین اجزاء نداریم چون فقط یک جزء داریم ، پس عبارت مربوط به استفان - ماکسول حذف می شود.

همچنین در رابطه ی DGM ، $x_i = 1$ خواهد بود و $\nabla x_i = 0$ می شود. هدف از انجام این مبحث ها

رابطه ی ص ۱۲۶ به صورت زیر در خواهد آمد :

for pure gas:

$$\boxed{N_i = \frac{-1}{RT}\left(\frac{4}{3} K_0^{e}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} + \frac{B_0^{e}}{\mu_i} P\right)\nabla P}$$

(اگر در بعضی مقالات به جای N_i ، J_i گذاشته بودند ، در این صورت منظور نویسنده شار مولی نسبت به

سیستم مختصات ساکن بوده است)

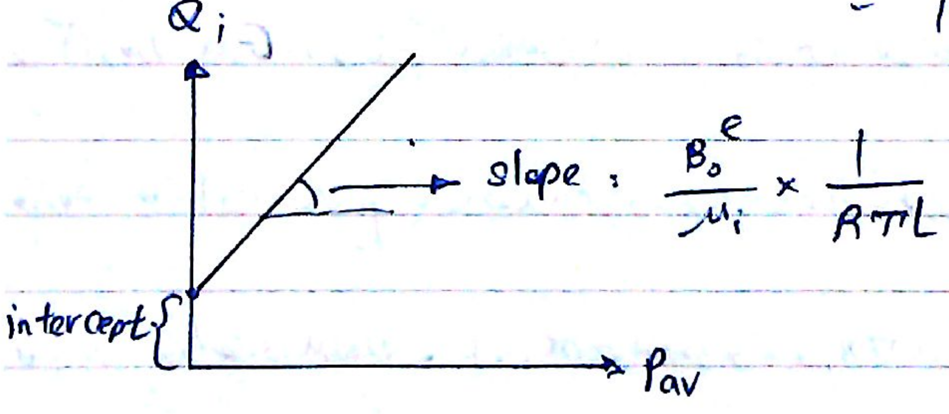
(برای تمرین خودتان این رابطه را اثبات کنید)

اگر ∇P را به صورت $\frac{dp}{dx}$ ببریم و بعد انتگرال گیری کنیم خواهیم داشت:

$$Q_i = \frac{N_i}{\Delta P} = \frac{1}{RTL}\left(\frac{4}{3} K_0^e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} + \frac{B_0^e}{\mu_i} P_{av} \right)$$

* این رابطه برای گاز خالص به ما می‌گوید که اگر Q_i را با استفاده از آزمایش به دست بیاوریم و

بر حسب P_{av} رسم کنیم. به این صورت:



با داشتن slope می‌توان B_0^e را برای گاز خالص به دست آورد.

همچنین با داشتن عرض از مبدأ K_0^e به دست خواهد آمد.

برای همین بود که گفتیم K_0^e و B_0^e پارامترهای مدل DGM هستند و باید آن‌ها را به دست

آورد.