



مروری بر پدیده نفوذ در مکانیک سیالات و حالات مختلف انتقال ملکولی

مهرداد مسگرپور^۱، علی حیدری^{۲*}، سیفالله سعدالدین^۳

۱- دانشجوی دکتری، گروه مکانیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد سمنان، سمنان، ایران

۲- استادیار، مرکز تحقیقات انرژی و توسعه پایدار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سمنان، سمنان، ایران

۳- استاد، گروه مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سمنان، سمنان، ایران

*سمنان- صندوق پستی ۱۷۹-۳۵۱۴۱، آدرس ایمیل: a.heydari@semnaniau.ac.ir

چکیده

نفوذ یکی از پدیده‌های رایج در طبیعت می‌باشد. در بسیاری از رویدادهای طبیعی در کنار انتقال حرارت همواره مباحث نفوذ یا انتقال جرم نیز بررسی می‌گردد. با پیشرفت دانش و ورود به عرصه‌های جدید، موضوعات تازه‌ای در برابر این علم پدیدار می‌شوند. مباحث استخراج نفت، نانو ساختارها، صنایع شیمیایی و دارویی و ... تنها نمونه‌های کوچکی از وابستگی به پدیده نفوذ می‌باشد. در این تحقیق به مطالعه سه نوع اصلی نفوذ یعنی، نفوذ مولکولی، نفوذ توده‌ای و نفوذ جرمی در سیالات پرداخته می‌شود. در حالت نفوذ ملکولی مباحث نفوذ در اندازه ملکولی و جابجایی‌های کم که اکثراً بر اساس غلظت هستند بررسی می‌گردد. در حالت توده‌ای که در مقیاسی بزرگتر روی میدهد معمولاً عوامل متفاوتی مانند فیزیکی و عوامل محیطی موثر است. در نهایت نفوذ جرمی که رایجترین و شناخته شده ترین نوع نفوذ است بررسی می‌گردد.

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: ۱۷ دی ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۶ اسفند ۱۳۹۶

ارائه در سایت: ۱۵ اردیبهشت ۱۳۹۷

کلیدواژگان

سیال

نفوذ

توده جرمی

غلظت. مومنتم

An overview of the phenomenon through different scenarios in fluid mechanics and molecular transfer

Mehrdad mesgarpour¹, ali heydari^{2*}, seyfollah saddodin³

1- Department of Mechanical Engineering, Semnan Branch, **Islamic Azad University**, Semnan, Iran.

2- Department of Mechanical Engineering, Semnan Branch, **Islamic Azad University**, Semnan, Iran

3- Strategic Center for Energy and Sustainable Development, Semnan Branch, **Islamic Azad University**, Semnan, Iran

* P.O.B. 123456789 Semnan, Iran, email@address.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Received 7 January 2018

Accepted 17 March 2018

Available Online 5 May 2018

Keywords

Fluid

Percolation

Mass

Density

ABSTRACT

Percolation is one of the most common phenomena in nature. For example water goes to ground or transport salt in reverse osmose. Many natural events or influence in the heat transfer, mass transfer issues have also been analyzed. With the advance of knowledge and enter into new areas, new issues emerge in the face of science. In this paper, the three main types of penetration, diffusion, mass diffusion and diffusion in the fluid will be discusses. The influence of molecular diffusion topics in molecular size and low displacements are often based on the concentration is investigated. The mass that occurs on a larger scale is usually different factors such as physical and environmental factors

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Mehrdad mesgarpour, ali heydari, seyfollah saddodin, An overview of the phenomenon through different scenarios in fluid mechanics and molecular transfer, *Journal of Mechanical Engineering and Vibration*, Vol. 9, No. 1, pp. 28-35, 2018 (In Persian)

۱- مقدمه

واژه نفوذ از کلمه‌ای لاتین به معنای پخش شدن آمده است. ساده‌ترین مثال برای این پدیده ورود یک قطره جوهر در یک لیوان آب است. مشاهده می‌شود بدون تحریک خارجی رنگ جوهر در تمامی لیوان بعد از گذشت مدتی پخش خواهد شد. نفوذ به دلیل حرکت براونی^۱ مولکول‌ها ایجاد می‌شود. در یک لیوان آب ساکن، مولکول‌های آب به‌طور ذاتی دارای حرکتی تصادفی هستند. این حرکت هر جز مجزا از آب با نیرویی که هر ذره به ذرات دیگر وارد می‌کند رابطه عکس دارد. به عبارت دیگر هرچه این نیرو کمتر باشد، ذرات در دامنه وسیع‌تری به حرکت درمی‌آیند و در نتیجه نفوذ ذاتی^۲ آن‌ها بیشتر می‌شود. از این رو می‌توان گازها را در رتبه اول نفوذ ذاتی و مایعات را در رتبه دوم قرار داد. در انتهای قرن نوزدهم، پدیده نفوذ به‌طور گسترده‌ای در میان جوامع علمی مورد قبول و پذیرش بود. آن‌ها قویاً معتقد بودند در سیالات پدیده نفوذ روی می‌دهد. البته در همین زمان افرادی نظیر ویلیام رابرتز^۳ و جورج هوسی^۴ پیشنهادهایی در مورد استفاده از این مفهوم در جامدات نیز ارائه داده بودند [۱]. در مباحث سیالات افراد بسیاری به بررسی و مطالعه قوانین حاکم بر پدیده نفوذ پرداختند. مهم‌ترین و اولین فردی که به‌صورت کاملاً دقیق به این موضوع پرداخت، توماس گراهام^۵ بود. او اولین فردی بود که مطالعات دقیقی را در پدیده نفوذ در گازها انجام داد. وی یک شیمی‌دان در اسکاتلند بود. وی مشاهده نمود هرگاه دو گاز کاملاً مجزا را باهم ترکیب کنیم، اختلاط این دو هیچ‌گاه بر اساس چگالی نخواهد بود. به عبارت دیگر هیچ‌گاه گاز سنگین‌تر پایین قرار نمی‌گیرد. در عوض آن‌ها در یکدیگر نفوذ می‌کنند و مخلوطی پایدار ایجاد می‌کنند. وی این موضوع را این‌گونه بیان کرد که نفوذ دو گاز در یکدیگر تحت تأثیر جابجایی در مکان تعداد نامحدودی المان از گاز است که این حجم‌های بسیار کوچک، شدت و بزرگی اولیه خود را ندارند. به عبارت دیگر:

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{M_B / M_A} \quad (1)$$

در رابطه فوق v_A و v_B سرعت متوسط ذرات گازها را مشخص می‌کند. M_B و M_A جرم مولی هر گاز را نشان می‌دهد. نکته مهم در این توضیح آن است که این رابطه را می‌توان از دیدگاه ماکسول و کلازیوس نیز توضیح داد. در سال‌های بعد، با

توسعه رابطه وی توسط افراد مختلف این رابطه به‌صورت نهایی زیر تغییر یافت

$$\frac{M_A v_A^2}{2} = \frac{M_B v_B^2}{2} = \frac{3k_B T}{2} \quad (2)$$

در رابطه فوق k_B ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است. بر طبق این رابطه برای هر ذره از سیال اولاً یک حرکت تصادفی و ثانیاً یک دامنه حرکت در نظر گرفته می‌شود [۲]. پس از وی در سال ۱۸۵۸ آدولف فیک^۶ فیزیولوژیست المانی تحقیقات گسترده‌ای را در این باب انجام داد. وی با بررسی ریاضی حل شدن نمک در آب که از کارهای گراهام بود، توانست بین قانون فوریه و رسانایی گرمایی و نفوذ قوانینی را تعیین کند. او شرط اصلی تراوش نمک در یک واحد زمان بین دو حجم کنترل بینهایت کوچک یا المان از حجم سیال را تفاوت غلظت نمک در المان مشابه از سیال بدون نمک دانست. او دریافت که این تراوش با نسبت غلظت رابطه مستقیم و بافاصله رابطه عکس دارد. وی با معرفی شار تراوش در یک محیط در راستای محورهای مختصاتی توانست گرادیان غلظت را توصیف کند [۳].

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

رابطه فوق به قانون اول فیک مشهور است. در رابطه فوق D ضریب نفوذ^۷ نام دارد. این ضریب یک خاصیت ذاتی از سیال است. فیک با استفاده از قانون فوریه و به‌کارگیری مباحث انرژی توانست دومین قانون خود را تعیین نماید.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

رابطه فوق به قانون دوم فیک یا معادله نفوذ معروف است. آزمایشانی که فیک بر مبنای دستگاه گراهام بر روی حل شدن نمک در را انجام داده بود، بر مبنای استوانه عمودی بود، برای استوانه‌ای با سطح مقطع ثابت q فیک به‌جای استفاده از رابطه ۴، رابطه زیر را برای این دستگاه پیشنهاد نمود [۴].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{q} \frac{dq}{dx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5)$$

حل ریاضی رابطه فیک در اواخر قرن نوزدهم امکان‌پذیر شد. جوزف استفان^۸ و فرانز نیومان^۹ این افتخار را داشتند که برای اولین بار با تعریف شرایط مرزی دقیق بتوانند معادله فیک را حل نمایند. آن‌ها برای این کار نفوذ را به تکه‌هایی با اندازه معلوم

1 Brownian motion

2 Self-diffusion

3 William Roberts

4 Georg von Hevesy

5 Thomas Graham

6 Adolf Fick

7 diffusion coefficient

8 Josef Stefan

9 Franz Neumann

مطالعه نمود. او دریافت حرکت این ذرات به تحریکات خارجی وابسته است و با اختلاف غلظت در سیالات رابطه دارد. تا سال ۱۹۰۰ تقریباً مطالعه تئوری درزمینهٔ حرکت براونی انجام نشد. کارهایی که ماکسول، بولتزمن و کلازیوس درزمینهٔ تئوری جنبشی انجام دادند، سرآغاز مطالعه حرکت ذرات در حالت براونی بود. اولین و مهم‌ترین کار را آلبرت انیشتین^۵ در مورد نفوذ با دیدگاه مولکولی انجام داد. وی رابطه‌ای بین نفوذپذیری و قابلیت انحلال انجام داد.

$$D = \frac{R_g T}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (9)$$

در رابطه فوق $6\pi\eta r$ نیروی مقاوم استوکس^۶، R_g ثابت مشخص گاز، N_A عدد آووگادرو می‌باشد. این رابطه، به رابطه استوکس-انیشتین^۷ معروف است. در ادامه کار انیشتین تمرکز خود را بر محل قرارگیری ذرات قرارداد. وی دریافت جابجایی کلی ذرات برابر جابجایی تک تک ذرات است.

$$R = \sum r_i \quad (10)$$

با توجه به فرض‌هایی که وی برای دسته ذرات انجام داد، دریافت جابجایی آن‌ها تابعی از توزیع متقارن آن‌ها در محیط است. به عبارت دیگر توزیع ذرات می‌تواند به صورت متقارن باشد. وی با در نظر گرفتن این موضوع به ارائه رابطه‌ای بر مبنای قانون فیک با دید میکروسکوپی^۸ به حرکت ذرات نمود. وی مربع میانگین جابجایی را به زمان و ضریب نفوذ مربوط نمود [۱۰-۱۲].

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt \quad (11)$$

رابطه فوق به رابطه انیشتین^۸ و یا رابطه انیشتین-اسمولوچوفسکی^۹ مشهور است. این رابطه از ای نظر بسیار اهمیت دارد که اولین بار بر اساس تئوری انرژی جنبشی و دیدگاه مولکولی به پدیده نفوذ ذرات در یکدیگر می‌پردازد.

بزرگ‌ترین انتقادی که نظریه فیک وارد بوده است، فرض وابستگی نفوذ به گرادیان غلظت است. رابطه وی بعدها مورد تغییر قرار گرفت تا این اشکال را برطرف نماید.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (12)$$

$$= D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{dD(C)}{dC} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2$$

تقسیم‌بندی کردند. این تقسیم‌بندی که امروزه در شاخه‌های نفوذ جرمی، نفوذ مولکولی دسته‌بندی می‌شود توانست تابع غلظت را بر اساس مکان و زمان مشخص نماید [۵].

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x+\Delta}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x-\Delta}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (6)$$

در عبارت فوق erf خطای تابع است. استفان با محاسبه مقادیر و قرار دادن آن‌ها در جدولی بر مبنای $h/2\sqrt{Dt}$ که دران ضخامت لایه‌های مجاور نفوذی است، کمک فراوانی به حل دقیق‌تر این معادله نمود. این کار سنگ بنای کارهای بعدی درزمینهٔ نفوذ در سیالات شد و امروزه این معادله بر مبنای نفوذ اتمی (M) در مبدأ مختصات تغییر یافته است [۶].

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (7)$$

رابرت استن^۱ از دیگر افرادی بود که در سال ۱۸۶۰ به مطالعاتی بر روی نفوذ کربن در داخل آهن در حین عمل ریخته‌گری پرداخت. مهم‌ترین عیب کار وی در نظر نگرفتن دما بر روی نفوذ بود. پس از وی سوانته ارهنیوس^۲ به مطالعه دقیق تأثیر دما بر روی ضریب نفوذ پرداخت. وی دریافت نرخ نفوذ وابسته به دماست که این موضوع به صورت قانونی به نام وی ثبت گردید. وی پیشنهاد نمود برای دمای نفوذ در جامدات از رابطه زیر استفاده گردد.

$$D = D^0 \exp \left(\frac{-Q}{k_B T} \right) \quad (8)$$

در رابطه فوق Q آنتالپی فعال در نفوذ و D^0 ضریب پیش‌نمایی است [۷، ۸]. تا اوایل قرن بیستم بیشترین تمرکز در مباحث نفوذ معطوف به حل ریاضی و نتایج آزمایشگاهی بود، اما در اواخر قرن نوزدهم توسعه دیدگاه مولکولی و مباحث مربوط به آن افق جدیدی را در این زمینه گشود. اولین کسی که مطالعاتی در این زمینه انجام دارد، رابرت براون^۳ بود. او درزمینهٔ طب تحصیلات خود را گذراند، ولی بیشترین عامل معروفیت وی انتشار مقاله‌ای در باب مشاهده میکروسکوپی حرکت تصادفی ذرات بود [۹]. فعالیت‌های بسیار وی در باب حرکت تصادفی و نامنظم ذرات باعث شد، جورج جوای^۴ این نوع از حرکت‌ها را به نام وی نام‌گذاری کند. او انواع مختلف ذرات در سیالات را

⁵ Albert Einstein

⁶ Stokes friction force

⁷ Stokes-Einstein relation

⁸ Einstein relation

⁹ Einstein-Smoluchowski relation

¹ Roberts-Austen

² Svante Arrhenius

³ Robert Brown

⁴ Georges Gouy

از آنجا بیرون برده می‌شوند. این عمل جابه‌جا شدن مولکول‌ها، یک جابه‌جایی کلی نیست، مثلاً نمی‌توان آن را با تلمبه کردن یک مایع که در آن به دلیل اختلاف فشار موجود، تمام مایع منتقل می‌شود، مقایسه نمود. مثال دیگر از فرآیند انتقال جرم، پخش شدن جوهر در یک ظرف آب است. در دمای صفر مطلق به دلیل اینکه، حرکت مولکول‌ها متوقف می‌گردد، انتقال جرم صورت نمی‌گیرد.

انتقال جرم می‌تواند موجب حرکت و تغییر مرکز جرم شود. برای مثال اگر جعبه‌ای را در نظر بگیریم که توسط صفحه‌ای به دو قسمت تقسیم شده است و در یک طرف آن گاز A و در طرف دیگر آن گاز B به نسبتی قرار گرفته‌اند که جعبه در حالت تراز است. اگر صفحه جداکننده برداشته شود، مولکول‌های دو طرف درهم نفوذ کرده و پس از مدتی جعبه از حالت تراز خارج می‌گردد. این امر نشان‌دهنده تغییر در مرکز جرم سیستم می‌باشد. نیروی محرکه انتقال جرم، اختلاف پتانسیل شیمیایی است. عوامل دیگر، مثل اختلاف غلظت، اختلاف دما، اختلاف فشار و اختلاف پتانسیل، نیز می‌تواند نیروی محرکه انتقال جرم باشد، ولی در نهایت هر یک از عوامل موجب ایجاد اختلاف پتانسیل شیمیایی و در نتیجه انتقال جرم، خواهد شد.

به‌طور کلی در بسیاری از عملیات مهندسی شیمی، هدف جداسازی اجزاء یک محلول یا مخلوط از یکدیگر و یا دستیابی به یک ماده خاص از ترکیب یا مخلوط دو جزء یا چند جزء می‌باشد. آنچه به‌عنوان عملیات جداسازی مورد نظر است، می‌تواند شامل جدا کردن اجزاء یک مخلوط با استفاده از یک سری عملیات مکانیکی از قبیل صاف کردن (Filtration) یک مخلوط معلق و جدا نمودن جزء جامد از مایع و یا جداسازی اجزاء مختلف و خرد شد یک مخلوط با اندازه‌های مختلف از طریق غربال نمودن، و یا جداسازی ذرات جامد آسیاب شده با استفاده از اختلاف جرم ویژه (دانسیته) آن‌ها، باشد. جداسازی می‌تواند جدا کردن اجزاء یک محلول (یا مخلوط همگن) به مواد خاص تشکیل‌دهنده آن باشد. این عملیات می‌تواند همراه و یا بدون انجام واکنش شیمیایی صورت گیرد، که همواره با تغییر در اجزاء محلول اولیه و همراه با انتقال جرم است.

۳- مفهوم ضریب نفوذ جرمی

مقدار انتقال ذرات در یک مخلوط با غلظت رابطه مستقیم و بافاصله رابطه عکس دارد. به عبارت دیگر

رابطه فوق یک رابطه از نوع دیفرانسیل غیرخطی مرتبه دوم است. عبارت دوم سمت راست نیروی محرک داخلی^۱ نام دارد. در سال ۱۸۹۶ لودویگ بولتزمن^۲ مفهوم نفوذ را در یک شبکه سازمان‌یافته تعریف نمود. وی تغییر مکان اتم‌ها در این شبکه را بر اساس آنتروپی تفسیر نمود. مقادیری که وی محاسبه نمود نظیر ثابت بولتزمن^۳ و فاکتور بولتزمن^۴ از بزرگ‌ترین کارهای وی در این زمینه است. پیشنهاد وی امروزه به‌عنوان تبدیل بولتزمن^۵ شناخته می‌شود عبارت است از:

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{t}} \quad (13)$$

با استفاده از این تبدیل قانون دوم فیک به صورت زیر تبدیل می‌گردد.

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left[D(C) \frac{dC}{d\eta} \right] \quad (14)$$

در ادامه کار وی فیزیکدان ژاپنی به نام ماتانو^۶ با در نظر گرفتن نواحی نفوذ در هر قسمت و وابسته نمودن ضریب نفوذ به ترکیب و آرایش مولکولی توانست ضریب نفوذ داخلی^۷ را معرفی نماید.

$$D(C^*) = -\frac{1}{2t} \left[\frac{\int_{C_t}^{C^*} (x - x_M) dC}{(dC/dx)_{C^*}} \right] \quad (15)$$

۲- بررسی انواع نفوذ در سیالات

به‌طور کلی ۳ دسته نفوذ در سیالات وجود دارد که عبارت‌اند از:

نفوذ مولکولی

نفوذ توده‌ای

نفوذ جرمی

نفوذ جرمی در سیالات (انتقال جرم)

عملیات انتقال جرم به‌وسیله انتقال یک ماده به داخل ماده دیگر در مقیاس مولکولی مشخص می‌شود. مثلاً، وقتی آب از درون یک استخر به درون جریان هوایی که بر روی سطح آن در حرکت است، تبخیر گردد، مولکول‌های آب از میان مولکول‌های هوای روی سطح به درون توده‌ها نفوذ کرده و

¹ internal driving force

² Ludwig Boltzmann

³ Boltzmann constant

⁴ Boltzmann factor

⁵ Boltzmann transformation

⁶ Matano

⁷ interdiffusion coefficient

تئوری فیلمی به دو دلیلی معتبر است. دلیل اول به کارگیری نشانه‌های آشنا و مشخص فیزیکی در این زمینه می‌باشد. در این حالت به سادگی این تئوری مقاومت در سیال در برابر نفوذ را نشان می‌دهد. دلیل دوم دقت در پیش‌بینی تغییرات توده سیال در حال نفوذ می‌باشد. این تئوری امکان درک بهتر از پدیده نفوذ را با معرفی عدد بی بعد شروود امکان‌پذیر می‌سازد [۲].

$$\left(\frac{\text{rate of mass}}{\text{transferred}} \right) = k \left(\frac{\text{interfacial}}{\text{area}} \right) \left(\frac{\text{concentration}}{\text{difference}} \right) \quad (16)$$

$$\left(\frac{\text{mass transfer}}{\text{coefficient}} \right) \left(\frac{\text{a characteristic}}{\text{length}} \right) = \frac{\left(\frac{\text{diffusion}}{\text{coefficient}} \right)}{\left(\frac{\text{other system}}{\text{variables}} \right)} \quad (18)$$

با استفاده از مشخصات طولی می‌توان رابطه را به صورت زیر نیز بازنویسی نمود

$$\left(\frac{\text{mass transfer}}{\text{coefficient}} \right) = \frac{\left(\frac{\text{diffusion coefficient}}{\text{a characteristic length}} \right)}{\left(\text{some correction factor} \right)} \quad (19)$$

تئوری رسوخ و نو شوندگی سطوح

این تئوری توانایی دادن توضیح گرافیکی بهتری نسبت به تئوری فیلمی دارد [۱۴]. این تئوری خود از دو زیرمجموعه تشکیل شده است. اولین تئوری، تئوری رسوخ نام دارد. بر مبنای این تئوری زمان در مشخص نمودن نحوه نفوذ تعیین‌کننده می‌باشد. مطابق شکل ۲ زمانی که سیال با غلظت بالاتر جریان می‌یابد، در ابتدا تمامی لایه‌ها به صورت یکنواخت در داخل محیط پایه نفوذ می‌کنند. پس از مدتی با کاهش غلظت، به صورت متفاوتی با حالت اولیه پدیده نفوذ روی می‌دهد. مبنای این روش بر اساس سرعت نفوذ قرار دارد. برای این حالت می‌توان اثبات نمود [۲].

$$\frac{KL}{D} = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{LV^0}{D} \right)^{1/2} = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{LV^0}{v} \right)^{1/2} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/2} \quad (20)$$

در رابطه فوق مقدار k ضریب نفوذ نامیده می‌شود.

۴- تئوری‌های انتقال جرم

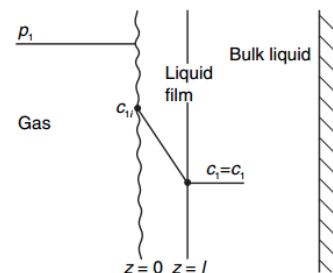
یکی دیگر از روش‌های محاسبه ضرایب انتقال جرم استفاده از تئوری‌های انتقال جرم است. در ذیل خلاصه نکات این نظریه‌ها ارائه شده است

تئوری فیلمی^۱
تئوری رسوخ و نو شوندگی سطوح^۲
تئوری اصلاحی دابینز
تئوری انحلال غلیظ^۳
تئوری سطوح جامدی سیال^۴

تئوری فیلمی

یکی از ابتدایی‌ترین و ساده‌ترین تئوری‌های موجود در زمینه انتقال جرم می‌باشد [۱۳]. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، فرض شده یک فیلم نازک بدون حرکت در تمامی سطح موجود است. این فیلم همچنین به نام لایه غیر متلاطم^۵ نیز شناخته می‌شود. این لایه فرضی معمولاً زمانی که سیال بر روی سطح متحرک است نیز روی می‌دهد. فرض می‌کنیم در سراسر این فیلم ناحیه با غلظت کم موجود است. به دلیل وجود اختلاف غلظت، این اجازه داده می‌شود تا نواحی غلیظ به سمت نواحی رقیق نفوذ کنند. مطابق نظریه نفوذ، شار نفوذی از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$N_1 = k (c_{1i} - c_1) \quad (17)$$



شکل ۱ نمایشی از تئوری انتقال فیلم

1 The Film Theory
2 Penetration and Surface-Renewal Theories
3 Theories for Concentrated Solutions
4 Theories for Solid-Fluid Interfaces
5 unstirred

معادله پیوستگی اجزا^۱ با تشریح تغییرات غلظت یک مخلوط سیال برحسب زمان در مکان ثابت، یکی از اولین قوانین حاکم بر نفوذ مولکولی سیالات در یکدیگر است.

$$\nabla \cdot N_A + \frac{\partial c_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (25)$$

ترم اول معادله فوق به نام نرخ واگرایی مولی^۲ مشهور است. عبارت دوم نرخ انباشت مولار است. در حالت یک بعدی و پایدار نفوذ به صورت زیر ساده می شود.

$$\sum_{i=1}^n N_i = \text{constant} \quad (26)$$

عبارت فوق بیان می کند مجموع شار مولی در هر جز از سیال برابر شار مولی کل سیال می باشد [۱۵].

۶- نفوذ مولکولی در گازها در حالت پایا^۳

با انتقال مولکولها در یک سیستم، آنتروپی افزایش می یابد که این عامل باعث کاهش در انرژی سیستم می گردد نفوذ یک بعدی را در یک مخلوط گازی با دو نوع گاز در نظر می گیریم. برای این حالت می توان معادله ۱۹ را بازنویسی کرد.

$$N_A = -cD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A N \quad (27)$$

$$= -cD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_A + N_B)$$

اگر در حالت فوق دما و فشار ثابت باشند می توان D_{AB} و C را مستقل از مکان دانست، لذا نرخ شار مولی نیز ثابت می گردد. در این حالت می توان برای شار مولی وارده به یک المان از سیال کسر شار مولی^۴ را مشخص نمود.

$$\psi_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (28)$$

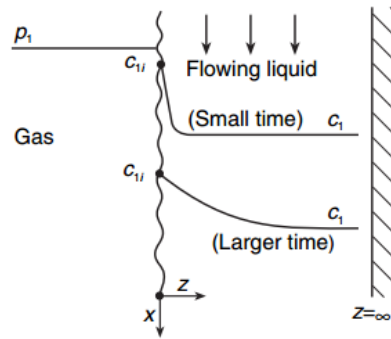
با قرار دادن رابطه فوق در معادله کسر مولی هر جز گاز، می توان اثبات نمود معادله فوق به صورت زیر تغییر میابد.

$$N_A = \psi_A \frac{cD_{AB}}{\delta} \ln \left[\frac{\psi_A - y_{A2}}{\psi_A - y_{A1}} \right] \quad (29)$$

معادله فوق یکی از مهم ترین معادلات در انتقال مولکولی در مواد است.

۷- نفوذ مولکولی در مایعات در حالت پایا^۵

مطابق موارد گفته شده در حالت پایا برای گازها، با در نظر گرفت چگالی بالاتر مایعات نسبت به گازها و نیز متفاوت بود نوع



شکل ۲ تئوری رسوخ

با ساده سازی رابطه فوق می توان معادله شروود بهینه برای این حالت را به دست آورد.

$$\left(\text{Sherwood number} \right) = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \left(\text{Peclet number} \right)^{1/2} \quad (21)$$

$$= \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \left(\text{Reynolds number} \right)^{1/2} \left(\text{Schmidt number} \right)^{1/2}$$

نفوذ مولکولی در سیال

انتقال میکروسکوپی جرم، بدون اثر نیروهای خارجی را در محیط انتقال ملکولی گفته می شود. در ترکیب گازها این انتقال بر مبنای تئوری جنبشی صورت می گیرد. در هر دمایی بالای صفر مطلق، هر تک اتم دارای ارتعاشاتی ذاتی می باشد. این ارتعاشات وابسته به محیط اطراف اتم و دمای آن است. غلظت مولی گاز به صورت تعداد مولهای گاز در واحد حجم گاز مطرح می شود [۱۵، ۲].

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (22)$$

زمانی که گاز را بتوان در شرایط گاز ایده ال در نظر گرفت می توان رابطه فوق را به صورت زیر بازنویسی نمود.

$$c_A = \frac{P_A}{RT} \quad (23)$$

برای یک ترکیب گازی می توان با در نظر گرفتن کسر مولی، و غلظت مولی برای تمامی گاز نوشته شود:

$$x_A = \frac{c_A}{c} \quad (\text{liquids and solids})$$

$$y_A = \frac{c_A}{c} \quad (\text{gases}) \quad (24)$$

۵- شار مولی و معادله پیوستگی

¹ equation of continuity for component

² divergence of the molar flux

³ Steady-State Molecular Diffusion in Gases

⁴ Molar flux fraction

⁵ Steady-State Molecular Diffusion in Liquids

$$D(t) = D_{ref} \left(\frac{t_{ref}}{t} \right)^m \quad (33)$$

۹- جمع بندی

در این مطالعه به بررسی احتمالی تاریخچه پدیده نفوذ، افرادی که در این زمینه کارهایی انجام دادند و انواع پدیده‌های نفوذ پرداخته شد. فرآیندهای انتقال جرم فرآیندهایی که توسط آن‌ها، نیروی محرکه انتقال جرم، در یک محلول ایجاد می‌شود. در عملیات انتقال جرم هیچ‌یک از دو فاز در حال تعادل، حاوی تنها یک جزء نخواهد بود. درک ما از پدیده نفوذ این توانایی را ایجاد می‌کند تا با تغییر در روند بسیاری از واکنش‌ها و فرایندها بتوانیم در جهت هر چه مؤثرتر نمودن این فرایندها قدم برداریم. در بسیاری از موارد به دلیل همزمانی انتقال حرارت و انتقال جرم برای مهندسان بسیار اهمیت دارد تأثیر فرایند نفوذ را در انواع پدیده‌ها بدانند.

۱۰- مراجع

- [1] G. von Hevesy, *Interaction between the phosphorus atoms of the wheat seedling and the nutrient solution*: Almqvist & Wiksell, ۱۹۴۷.
- [2] E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*: Cambridge university press, ۲۰۰۹.
- [3] J. Fourier, *Theorie analytique de la chaleur, par M. Fourier*: Chez Firmin Didot, père et fils, ۱۸۲۲.
- [4] G. S. Ohm, *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet*: Riemann, ۱۸۲۷.
- [5] J. Philibert, One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond, *Diffusion Fundamentals*, Vol. ۲, No. ۱, pp. ۱۰۰-۱, ۲۰۰۵.
- [6] L. Boltzmann, *Wiedemann's Annalen* ۵۳(۱۸۹۴) ۹۵۹; C. Matano, *Jpn. J. Phys.* Vol. ۸, pp. ۱۰۹, ۱۹۳۳.
- [7] F. Woehlbiel, DIFFUSION IN SOLID METALS AND ALLOYS, *Diffus. Data* ۴: ۴۰۵-۲۹۶(۱۹۷۰). ۱۹۷۰.
- [8] W. Roberts-Austen, Bakerian Lecture: On the Diffusion of Metals, *Proceedings of the Royal Society of London*, Vol. ۵۹, No. ۳۵۸-۳۵۳, pp. ۲۸۵-۲۸۱, ۱۸۹۵.
- [9] R. Brown, XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August ۱۸۲۷, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies, *The Philosophical Magazine, or Annals of Chemistry, Mathematics, Astronomy, Natural History and General Science*, Vol. ۴, No. ۲۱, pp. ۱۷۳-۱۶۱, ۱۸۲۸.
- [10] A. Einstein, Zur theorie der brownischen bewegung, *Annalen der physik*, Vol. ۳۲۴, No. ۲, pp. ۳۸۱-۳۷۱, ۱۹۰۶.
- [11] A. Einstein, Eine neue bestimmung der molekül dimensionen, *Annalen der Physik*, Vol. ۳۲۴, No. ۲, pp. ۱۹۰۶, ۳۰۶-۲۸۹.

نفوذ در مایعات اثبات می‌گردد برای مایعات نیز می‌توان با تغییرات کوچکی از معادله ۲۳ استفاده نمود [۱۵].

$$N_A = \psi_A \frac{D_{AB}^0}{\delta} \left(\frac{\rho}{M} \right)_{av} \ln \left[\frac{\psi_A - x_{A2}}{\psi_A - x_{A1}} \right] \quad (30)$$

۸- نفوذ توده‌ای در سیالات

نفوذ توده‌ای از یون، اتم و ماده ثانویه را در بستر محیط اولیه نفوذ توده‌ای گفته می‌شود. بر این اساس به‌طور مثال برای اجسام متخلخل، با z به‌عنوان شار نفوذ توده‌ای خواهیم داشت:

$$j_b = -D_b \nabla c \quad (31)$$

معادله فوق میزان نفوذ توده‌ای هر جز را مشخص می‌کند. همچنین در رابطه فوق ضریب نفوذ توده‌ای D_b برای هر جز از مواد به‌صورت منحصر به فرد تعریف می‌گردد. قوانین فیک در مورد انتشار یون‌ها اطلاعات زیادی را در اختیار قرار نمی‌دهد. تئوری نفوذ توده‌ای را می‌توان برای انتشار یون‌ها در محیط‌های الکترولیت به‌صورت معادله نفوذ الکترونی^۱ تبدیل نمود.

$$j = -D_{\mu} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) \nabla c - z F u c \nabla \psi_D \quad (32)$$

در رابطه فوق c غلظت توده، ψ_D پتانسیل نفوذ، D_{μ} ضریب زیر ساختاری نفوذ و u تحرک پذیری قراردادی سیال است. γ کمیت تحرک گونه‌ها می‌باشد. به‌عبارت‌دیگر هرگونه از سیال چقدر دارای انرژی حرکتی بوده و توانایی جابجایی را دارد. اگرچه این معادله جذب سطحی را نادیده گرفته است، رد عوض یک دید ترمودینامیکی به نفوذ گونه‌ها در یکدیگر با معیار گرادیان غلظت الکترونی به دست می‌دهد [۱۵].

عبارت $D_{\mu} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right)$ در معادله فوق مفهوم چسبندگی یونی را مطرح می‌کند. زمانی که در یک مخلوط غلظت یون‌ها زیاد باشد، بعضی از یون‌ها شروع به چسبیدن به یون‌های اطراف خود می‌کنند. این موضوع یا همان کلونی شدن باعث می‌شود زمان نفوذ این ذرات رفتاری غیر از رفتار تک یون‌ها از خود نشان دهند. یکی از کاربردهای پدیده نفوذ توده‌ای در تست نفوذ توده‌ای^۲ می‌باشد. این تست به‌صورت نفوذ یون‌های کلراید به داخل بتن به‌منظور سنجش مقاومت بتن صورت می‌گیرد. میزان نفوذ یون‌ها به داخل بتن از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۶، ۱۷].

¹ electro-diffusion equation

² bulk diffusion tests

- [۱۲] A. Einstein, On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular-kinetic theory of heat, *Annalen der physik*, Vol. ۱۷, pp. ۵۶۰-۵۴۹, .۱۹۰۵
- [۱۳] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*: John Wiley & Sons, .۲۰۰۷
- [۱۴] A. I. o. C. Engineers, *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*: The Institute, .۱۹۱۸
- [۱۵] A. v. Luikov, *Analytical heat diffusion theory*: Elsevier, .۲۰۱۲
- [۱۶] A. Boddy, E. Bentz, M. Thomas, R. Hooton, An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model, *Cement and concrete research*, Vol. ۲۹, No. ۶, pp. ۸۳۷-۸۲۷, .۱۹۹۹
- [۱۷] K. Stanish, M. Thomas, The use of bulk diffusion tests to establish time-dependent concrete chloride diffusion coefficients, *Cement and Concrete Research*, Vol. ۳۳, No. ۱, pp. ۶۲-۵۵, .۲۰۰۳