

FT II – Anotações: Coeficientes de difusão

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

24 de julho de 2024

Conteúdo

1	Coeficiente de Difusão	2	5	\mathcal{D} em sólidos	20
	Exemplo 1	8		Exemplo 4	24
2	Variação \mathcal{D} com a temperatura	10	6	Difusão superficial	26
3	Difusão em mistura de gases	11	7	Condensação capilar	27
	Exemplo 2	12	8	Peneiros moleculares	28
4	\mathcal{D} em líquidos	13	9	Dif por meios não poros e sem parti- ção de soluto	29
	Exemplo 3	18	10	Solubilização	30

1 Coeficiente de Difusão

$$\mathcal{D} = f(P, T, \text{natureza do componente})$$

$$\mathbf{J}_A = -\mathcal{D}_{A,B} \nabla c_A$$

Valores típicos

Gases $(1 \rightarrow 10) \text{ E}^{-5}$

Líquidos $(0.5 \rightarrow 2) \text{ E}^{-9}$

Sólidos $1 \text{ E}^{-24} \rightarrow 1 \text{ E}^{-12}$

Constante de proporcionalidade entre fluxo e força motriz

$$\dim \mathcal{D}_{A,B} = \dim \frac{-J_{A,z}}{\frac{dc_A}{dz}} = \frac{M}{L^2 T} \frac{1}{(M/L^3)/L} = \frac{L^2}{T}$$

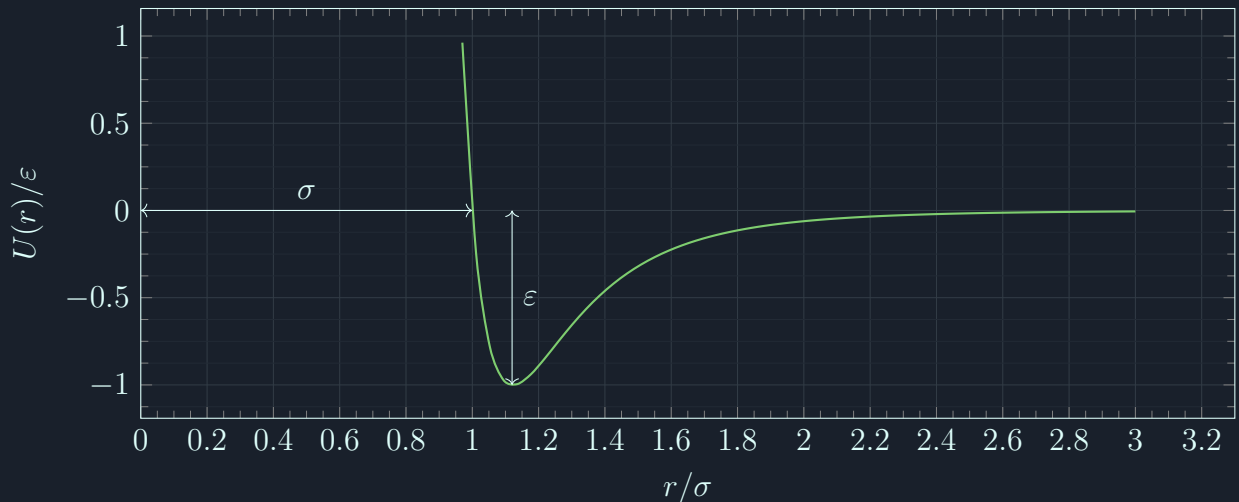
2 em Gases

1.1 Teoria cinética de Chapman–Enskog

Misturas gasosas a baixa pressão: coeficientes de transporte são função da energia potencial de interação entre um par de moléculas no gás

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

- $U(r)$ Potencial de energia intramolecular de Lennard–Jones
- ε Energia de interação, diretamente relacionada com a força de interação entre as partículas ou sua ligação
- σ Diâmetro de colisão



1.2 \mathcal{D} em gases

$$\mathcal{D}_{A,B} = 1.858 * 10^{-3} \frac{T^{3/2} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}}{P \sigma_{A,B}^2 \Omega_D}$$

$\dim \mathcal{D} = \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ Coeficiente de difusão da espécie A na espécie B

$\dim M_X = \text{g}_X \text{mol}_X^{-1}$ Massa molecular da substância gasosa X

$\dim P = \text{atm}$ Pressão total

$\dim \sigma_X = \text{\AA}$ Diâmetro de colisão de X

$\dim \sigma_{A,B} = \text{\AA}$ Distância limite

$\dim T = \text{K}$ Temperatura

$\dim \Omega = 0$ Integral de colisão

Valores seguintes se encontram tabelados

Diametro de colizão

$$\sigma_{A,B} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

Energia de interação

$$\epsilon_{A,B} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

Integral de colisão

$$\Omega_D = f(k_B T \epsilon_{A,B}^{-1})$$

Nota: $k_B = 1.380\,649 \text{ E}^{-23} \text{ J K}^{-1}$ Constante de boltzman

1.3 Tabela Lennard–Jones Parametros de potencial

Substance		$\sigma(\text{\AA})$	$\varepsilon/k(^{\circ}\text{K})$
Ar	Argon	3.542	93.3
He	Helium	2.551	10.22
Kr	Krypton	3.655	178.9
Ne	Neon	2.820	32.8
Xe	Xenon	4.047	231.0
Air	Air	3.711	78.6
Br ₂	Bromine	4.296	507.9
CCl ₄	Carbon tetrachloride	5.947	322.7
CF ₄	Carbon tetrafluoride	4.662	134.0
CHCl ₃	Chloroform	5.389	340.2
CH ₂ Cl ₂	Methylene chloride	4.898	356.3
CH ₃ Br	Methyl bromide	4.118	449.2
CH ₃ Cl	Methyl chloride	4.182	350.0
CH ₃ OH	Methanol	3.626	481.8
CH ₄	Methane	3.758	148.6
CO	Carbon monoxide	3.690	91.7
CO ₂	Carbon dioxide	3.941	195.2
CS ₂	Carbon disulfide	4.483	467.0
C ₂ H ₂	Acetylene	4.033	231.8
C ₂ H ₄	Ethylene	4.163	224.7
C ₂ H ₆	Ethane	4.443	215.7
C ₂ H ₅ Cl	Ethyl chloride	4.898	300.0
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	4.530	362.6
CH ₃ OCH ₃	Methyl ether	4.307	395.0
CH ₂ CHCH ₃	Propylene	4.678	298.9
CH ₃ CCH	Methylacetylene	4.761	251.8
C ₃ H ₆	Cyclopropane	4.807	248.9
C ₃ H ₈	Propane	5.118	237.1
n–C ₃ H ₇ OH	n-Propyl alcohol	4.549	576.7
CH ₃ COCH ₃	Acetone	4.600	560.2
CH ₃ COOCH ₃	Methyl acetate	4.936	469.8
n–C ₄ H ₁₀	n-Butane	4.687	531.4
iso–C ₄ H ₁₀	Isobutanc	5.278	330.1
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Ethyl ether	5.678	313.8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Ethyl acetate	5.205	521.3

Tabela 1: *Lennard–jones potential parameters found from viscosities*

1.4 The collision integral

$k_B T/\varepsilon$	Ω	$k_B T/\varepsilon$	Ω	$k_B T/\varepsilon$	Ω
0.30	2.6620	1.65	1.1530	4.0	0.8836
0.35	2.4760	1.70	1.1400	4.1	0.8788
0.40	2.3180	1.75	1.1280	4.2	0.8740
0.45	2.1840	1.80	1.1160	4.3	0.8694
0.50	2.0660	1.85	1.1050	4.4	0.8652
0.55	1.9660	1.90	1.0940	4.5	0.8610
0.60	1.8770	1.95	1.0840	4.6	0.8568
0.65	1.7980	2.00	1.0750	4.7	0.8530
0.70	1.7290	2.10	1.0570	4.8	0.8492
0.75	1.6670	2.20	1.0410	4.9	0.8456
0.80	1.6120	2.30	1.0260	5.0	0.8422
0.85	1.5620	2.40	1.0120	6	0.8124
0.90	1.5170	2.50	0.9996	7	0.7896
0.95	1.4760	2.60	0.9878	8	0.7712
1.00	1.4390	2.70	0.9770	9	0.7556
1.05	1.4060	2.80	0.9672	10	0.7424
1.10	1.3750	2.90	0.9576	20	0.6640
1.15	1.3460	3.00	0.9490	30	0.6232
1.20	1.3200	3.10	0.9406	40	0.5960
1.25	1.2960	3.20	0.9328	50	0.5756
1.30	1.2730	3.30	0.9256	60	0.5596
1.35	1.2530	3.40	0.9186	70	0.5464
1.40	1.2330	3.50	0.9120	80	0.5352
1.45	1.2150	3.60	0.9058	90	0.5256
1.50	1.1980	3.70	0.8998	100	0.5130
1.55	1.1820	3.80	0.8942	200	0.4644
1.60	1.1670	3.90	0.8888	300	0.4360

Tabela 2: The collision integral, Data from Hirschfelder et al. (1954)

Exemplo 1

Faça uma estimativa do coeficiente de difusão do dióxido de carbono em ar a 20 °C e à pressão atmosférica, utilizando a equação de Hirschfelder

Dados :

$$\bullet M_{ar} = 28.965 \text{ g/mol}$$

Resposta

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\text{CO}_2, ar} &= 1.858 \text{ E}^{-3} \frac{T^{3/2} \sqrt{M_{\text{CO}_2}^{-1} + M_{ar}^{-1}}}{P \sigma_{\text{CO}_2, ar}^2 \Omega_D} = \\ &= 1.858 \text{ E}^{-3} \frac{T^{3/2} \sqrt{M_{\text{CO}_2}^{-1} + M_{ar}^{-1}}}{P (0.5 * (\sigma_{\text{CO}_2} + \sigma_{ar}))^2 f(k T / \varepsilon_{\text{CO}_2, ar})} = \\ &= 1.858 \text{ E}^{-3} \frac{(20 + 273.15)^{3/2} \sqrt{(44)^{-1} + (28.965)^{-1}}}{1 * (0.5 * (3.941 + 3.711))^2 * 1.008} \cong \\ &\cong 151.246 \text{ E}^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(k T / \varepsilon_{\text{CO}_2, ar}) &= f\left(k T (\varepsilon_{\text{CO}_2} \varepsilon_{ar})^{-1/2}\right) = f\left(T \left(\frac{\varepsilon_{\text{CO}_2}}{k} \frac{\varepsilon_{ar}}{k}\right)^{-1/2}\right) \cong \\ &\cong f\left((20 + 273.15) (195.2 * 78.6)^{-1/2}\right) \cong f(2.367) \implies \\ &\implies \frac{f(2.367) - f(2.30)}{2.367 - 2.30} = \frac{f(2.40) - f(2.30)}{2.40 - 2.30} \implies \\ &\implies f(2.367) = \frac{f(2.40) - f(2.30)}{2.40 - 2.30} (2.367 - 2.30) + f(2.30) \cong \\ &\cong \frac{1.0120 - 0.9996}{2.40 - 2.30} (2.367 - 2.30) + 0.9996 \cong \\ &\cong 1.008 \end{aligned}$$

1.5 Equação de Fuller

$$\mathcal{D}_{A,B} = \frac{1 \text{ E}^{-3} T^{1.75} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}}{P \left((\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right)^2}$$

- v volumes de difusão, tabelados

2 Variação \mathcal{D} com a temperatura

$$\mathcal{D}_{A,B,T_2,P_2} = \mathcal{D}_{A,B,T_1,P_1} \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D,T_1}}{\Omega_{D,T_2}}$$

$$D \propto T^{3/2} \Omega \wedge D \propto P^{-1}$$

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}_{A,B,T_2,P_2}}{\mathcal{D}_{A,B,T_1,P_1}} &= \frac{1.858 * 10^{-3} \frac{T_2^{3/2}}{P_2 \sigma_{A,B}^2 \Omega_{D,T_2}} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}}{1.858 * 10^{-3} \frac{T_1^{3/2}}{P_1 \sigma_{A,B}^2 \Omega_{D,T_1}} \sqrt{M_A^{-1} + M_B^{-1}}} = \frac{\left(\frac{T_2^{3/2}}{P_2 \Omega_{D,T_2}} \right)}{\left(\frac{T_1^{3/2}}{P_1 \Omega_{D,T_1}} \right)} = \\ &= \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{D,T_1}}{\Omega_{D,T_2}} \end{aligned}$$

3 Difusão em mistura de gases

$$\mathcal{D}_{1,m} = \left(\sum_{i=2}^n \frac{y'_{1,i}}{\mathcal{D}_{1,i}} \right)^{-1} = \left(\sum_{i=2}^n \frac{\frac{y_i}{\sum_{j=2}^n y_j}}{\mathcal{D}_{1,i}} \right)^{-1} = \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{i=2}^n y_i / \mathcal{D}_{1,i}}$$

Exemplo 2

Determine o coeficiente de difusão do CO numa mistura gasosa cuja composição é:

y_{O_2}	y_{N_2}	y_{CO}
0.20	0.70	0.10

- A mistura está à temperatura de 298 K e à pressão de 2 atm
- Os coeficientes de difusão do CO em oxigênio e azoto são:
 - $\mathcal{D}_{CO,O_2} = 0.185 \text{ E}^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 273 K, 1 atm
 - $\mathcal{D}_{CO,N_2} = 0.192 \text{ E}^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 288 K, 1 atm

Resposta

Coeff de Dif de CO na mistura :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{CO,M} &= \frac{\sum_{j=2}^n y_j}{\sum_{i=2}^n y_i / \mathcal{D}_{CO,i}} = \frac{0.9}{\left(\frac{0.20}{\mathcal{D}_{CO,O_2,298 \text{ K}, 2 \text{ atm}}} + \frac{0.70}{\mathcal{D}_{CO,N_2,298 \text{ K}, 2 \text{ atm}}} \right)} \cong \\ &\cong \frac{0.9}{\left(\frac{0.20}{1.055 \text{ E}^{-3}} + \frac{0.70}{1.010 \text{ E}^{-3}} \right)} \cong 1.020 \text{ E}^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1};\end{aligned}$$

Coeff de Difuão do CO:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{CO,O_2,298 \text{ K}, 2 \text{ atm}} &= \mathcal{D}_{CO,O_2,273 \text{ K}, 1 \text{ atm}} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{273} \right)^{3/2} = \\ &= 0.185 \text{ E}^{-4} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{273} \right)^{3/2} \cong 1.055 \text{ E}^{-3} \text{ m}^2/\text{s};\end{aligned}$$

Coeff de Difs do NO

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{CO,N_2,298 \text{ K}, 2 \text{ atm}} &= \mathcal{D}_{CO,N_2,288 \text{ K}, 1 \text{ atm}} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{288} \right)^{3/2} = \\ &= 0.192 * 10^{-4} \frac{1}{2} \left(\frac{298}{288} \right)^{3/2} \cong 1.010 \text{ E}^{-3} \text{ m}^2/\text{s}\end{aligned}$$

4 \mathcal{D} em líquidos

Stokes–Einstein

$$\mathcal{D}_A = \frac{k_B T}{6 \pi \mu R_A}$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{D}_A = u_A R T \quad \text{(Nernst–Einstein)} \\ u_A \sim (6 \pi \mu R_A)^{-1} \quad \text{(Stokes)} \end{array} \right\} \implies \mathcal{D}_A = \frac{R T}{6 \pi \mu R_A}$$

u_A Mobilidade da partícula

k_B Constante de boltsman: (1.380 649 E⁻²³ J K⁻¹)

Constante de boltsman

$$\begin{aligned} k_B &= \frac{R}{N_A} \cong \frac{8.314\,462\,618\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}}{6.022\,140\,76\,\text{E}^{23}\,\text{mol}^{-1}} \cong \\ &\cong 1.380\,648\,999\,974\,554\,\text{E}^{-23}\,\text{J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$k_B \underset{\textit{exactly}}{=} 1.380\,649\,\text{E}^{-23}\,\text{J K}^{-1}$$

Transforma a lei dos gases perfeitos numa versão por molécula

Casos específicos

Prolate ellipsoid

$$\mathcal{D} = \frac{k_B T}{6 \pi \mu \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \right)} \right)}$$

Oblate ellipsoid

$$\mathcal{D} = \frac{k_B T}{6 \pi \mu \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\tan^{-1} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2}}} \right)}$$

4.1 Correlação de Wilke-Chang

$$\frac{\mathcal{D}_{A,B} \mu_B}{T} = \frac{7.4 * 10^{-8} \sqrt{\Phi_B M_B}}{V_A^{0.6}}$$

- Soluções diluídas

$\dim \mathcal{D} = \text{cm}^3/\text{s}$ Coeficiente de difusão

$\dim M_B = \text{g (B)}/\text{mol}$ Peso molecular do solvente B

$\dim \mu_B = \text{cP} = 0.1 \text{ cPa s}$ Viscosidade do solvente B

$\dim V_A = \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Volume molar do soluto A no seu ponto de vaporização normal

$\dim \Phi_B = 0$ parametro de associação

- 2.26 → Água

- 1.90 → Metanol

- 1.50 → Etanol

- 1.00 → Benzeno, éter...
(não associados / polares)

4.2 Diluição Infinita (Hayduk–Ludie)

$$\mathcal{D}_{A,B} = 13.26 * 10^{-5} \mu_B^{-1.14} V_A^{-0.589}$$

$\dim \mu_B = \text{cP} = 0.1 \text{ cPa s}$ Viscosidade do solvente B

$\dim V_A = \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ Volume molar do soluto A no seu ponto de vaporização normal

4.3 Equação de Sheibel

$$\frac{\mathcal{D}_{A,B} \mu_B}{T} = \frac{K}{V_A^{1/3}} = \frac{8.2 * 10^{-8} (1 + (3 V_B/V_A)^{2/3})}{V_A^{1/3}}$$

Scheibel elimina o parametro de associação Φ_B

4.4 Tabela de volumes moleculares

Compound		Molecular volume, <div>cm³/g mol</div>
Hydrogen,	H ₂	14.3
Oxygen,	O ₂	25.6
Nitrogen,	N ₂	31.2
Air		29.9
Carbon monoxide,	CO	30.7
Carbon dioxide,	CO ₂	34.0
Carbonyl sulfide,	COS	51.5
Sulfur dioxide,	SO ₂	44.8
Nitric oxide,	NO	23.6
Nitrous oxide,	N ₂ O	36.4
Ammonia,	NH ₃	25.8
Water,	H ₂ O	18.9
Hydrogen sulfide,	H ₂ S	32.9
Bromine,	Br ₂	53.2
Chlorine,	Cl ₂	48.4
Iodine,	I ₂	71.5

Exemplo 3

Determine o valor do coeficiente de difusão do oxigénio em água à temperatura de 25 °C utilizando as correlações de Wilke-Chang e Scheibel e compare com o valor experimental

Dados:

$$\bullet \mu_{\text{agua}} = 1 \text{ cP}$$

Resposta

Wilke-Chang

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}_{\text{oxigenio,agua}} \mu_B}{T} &= \frac{7.4 \text{ E}^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}} \implies \\ \implies \mathcal{D}_{\text{oxigenio,agua}} &= \frac{T}{\mu_B} \frac{7.4 \text{ E}^{-8} (\Phi_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}} = \frac{273.15 + 25}{1} \frac{7.4 \text{ E}^{-8} (2.26 * 18)^{1/2}}{25.6^{0.6}} \cong \\ &\cong 2.011 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}; \end{aligned}$$

Scheibel

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}_{A,B} \mu_B}{T} &= \frac{8.2 \text{ E}^{-8} (1 + (3 V_B/V_A)^{2/3})}{V_A^{1/3}} \implies \\ \implies \mathcal{D}_{A,B} &= \frac{T}{\mu_B} \frac{8.2 \text{ E}^{-8} (1 + (3 V_B/V_A)^{2/3})}{V_A^{1/3}} = \\ &= \frac{273.15 + 25}{1} \frac{8.2 \text{ E}^{-8} (1 + (3 * 18.9/25.6)^{2/3})}{25.6^{1/3}} \cong \\ &\cong 2.239 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

\mathcal{D} em Sólidos

5 *D* em sólidos

Difusão através de

- Meios porosos
- não porosos (densos)
- compósitos

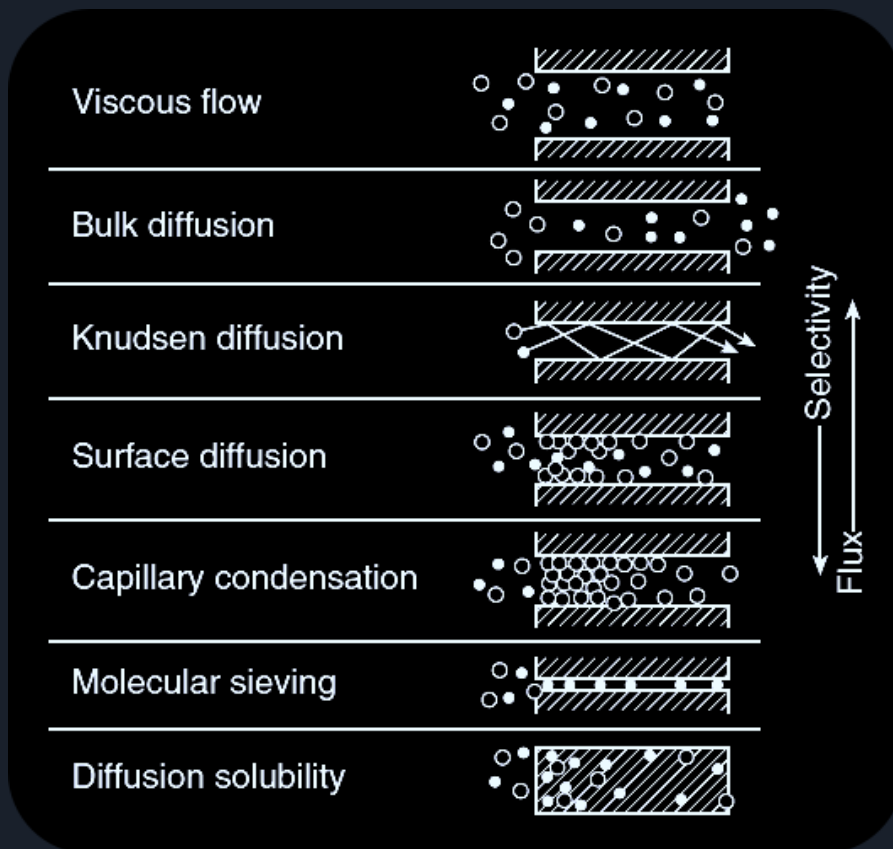
Aplicação meios porosos e não porosos

- Processos catalíticos (CatHet)
- Processos membranas (permeação de gases e vapores)
- Permeação através de embalagens
- Liberação controlada de farmacos, agroquímicos,...

5.1 Difusão em meios **porosos**

Defin. IUPAC

$d > 50 \text{ nm}$	Macroporos
$2 < d < 50 \text{ nm}$	Mesoporos
$d < 2 \text{ nm}$	Microporos



5.2 Difusão de Knudsen

Considere uma difusão de baixa densidade por poros capilares bem pequenos onde o diâmetro dos póros são menores que a distancia média de colisão entre moléculas, estas vao colidir mais com os poros do que consigo próprias.

$$K_n = \lambda/d_{poro}$$

λ Distancia média percorrida livremente pelas partículas (sem colisão)

d_{poro} diâmetro do poro

Mede a influencia desse tipo de difusão no evento

$0.1 < K_n < 1$ A difusão de Knudsen tem parte mesurável porem moderada na difusão geral

$1 < K_n$ A dif de K é importante

$10 < K_n$ A dif de K domina

λ Distancia média percorrida livremente pelas partículas (sem colisão)

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_{LJ}^2 P}$$

dim P = Pa Pressão do lado da alimentação

dim d_{LJ} = m Diâmetro de Lennard–Jones, colisão entre gases que se difundem (tabelado)

$k_B = 1.380\,649\,\text{E}^{-23}\,\text{J/K}$ Constante de Boltzmann

\mathcal{D} de Knudsen

$$\mathcal{D}_{kn,eff,i} = \frac{\varepsilon \mathcal{D}_{kn,i}}{\tau} = \frac{\varepsilon d_{LJ}}{\tau 3} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M W_i}}$$

$$\mathcal{D}_{kn,i} \propto (M W_i)^{-1/2}; \quad \mathcal{D}_{kn,i} \propto T^{1/2}$$
$$\mathcal{D}_{kn,i} \propto P$$

dim $\mathcal{D}_{kn,i} = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ Coeficiente de difusão de Kn do gás i

dim $\mathcal{D}_{kn,eff,i} = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ Coeff de diff de Kn efetivo do gás i

dim $\varepsilon = 0$ Porosidade do meio poroso

dim $\tau = 0$ tortuosidade do meio poroso

dim $d_{LJ} = \text{m}$ diâmetro de Lennard–Jones (tabelado)

Condições para considerarmos difusão de Knudsen

d_{poro}/nm	$< 10^3$	$< 10^2$	< 10	< 2
p/bar	0.1	1	10	50

$K_n > 1 \wedge \lambda > d_{poro}$

Seletividade de sep da \mathcal{D}_{kn}

$$\alpha = \sqrt{\frac{M W_j}{M W_i}}$$

Diametros de Lennard-Jones

Gás	Diametro cinético $d_k/\text{\AA}$	Diametro de Lennard-Jones $d_{LJ}/\text{\AA}$
He	2.60	2.551
H ₂	2.89	2.827
O ₂	3.46	3.467
N ₂	3.64	3.798
CO	3.76	3.690
CO ₂	3.30	3.941
CH ₄	3.80	3.758
C ₂ H ₆	–	4.443
C ₂ H ₄	3.90	4.163
C ₃ H ₈	4.30	5.118
C ₃ H ₆	4.50	4.678
n-C ₄ H ₁₀	4.30	4.971
i-C ₄ H ₁₀	5.00	5.278
H ₂ O	2.65	2.641
H ₂ S	3.60	3.623

Exemplo 4

Considerando o transporte de O_2 e de CO_2 através de uma rolha de cortiça natural numa garrafa de vinho a $23^\circ C$ e a 1 bar :

Dados:

- $d_{O_2} = 3.467 \text{ \AA}$
- $k_B = 1.380\,649 \text{ E}^{-23} \text{ J/K}$
- $d_{poro} = 40 \text{ nm}$
- $d_{CO_2} = 3.941 \text{ \AA}$
- $1 \text{ bar} = \text{E}^5 \text{ Pa}$

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_{soluto}^2 P}$$

E4 a)

calcule o livre percurso médio para os gases O_2 e de CO_2 .

Resposta

$$\lambda_{O_2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_{O_2}^2 P} \cong \frac{1.381 \text{ E}^{-23} * (23 + 273.15)}{\sqrt{2} \pi * (3.467 \text{ E}^{-10})^2 * 10^5} \cong 76.564 \text{ nm};$$

$$\lambda_{CO_2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_{CO_2}^2 P} \cong \frac{1.381 \text{ E}^{-23} * (23 + 273.15)}{\sqrt{2} \pi * (3.941 \text{ E}^{-10})^2 * 10^5} \cong 59.254 \text{ nm}$$

E4 b)

Calcule o numero de Knudsen.

Resposta

$$Kn_{O_2} = \frac{\lambda_{O_2}}{d_{LJ,O_2}} \cong \frac{76.564}{40} \cong 1.914;$$

$$Kn_{CO_2} = \frac{\lambda_{CO_2}}{d_{LJ,CO_2}} \cong \frac{59.254}{40} \cong 1.481$$

E4 c)

Será que este transporte segue um comportamento difusivo de Knudsen?

Resposta

$$\left\{ \begin{array}{l} Kn_{O_2} > Kn_{CO_2} > 1 \\ \lambda_{O_2} > \lambda_{CO_2} > d_{poro} \\ d_{poro} < 10^2 \wedge P = 1 \text{ bar} \end{array} \right\}$$

\therefore Ambos seguem o comportamento difusivo de knudsen

Outras difusões

6 Difusão superficial

- $1 \text{ nm} < d_{LR} < 4 \text{ nm}$
- Molec de gas adsv nas paredes do poro
- relacionada com a mobilidade das moléculas à superfície
- rela. c a natureza química do gás e do mat poroso ($\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2 > \text{H}_2 > \text{He}$)
- Referente a misturas gasosas e vapores
- depende fortemente de T

7 Condensação capilar

- $0.6 \text{ nm} < d_{LR} < 6 \text{ nm}$
- Moléculas de gás ou vapor condensam dentro dos poros e movem-se como líquidos
- elevada seletividade para gases ou vapores que condensam
- relacionado com a nat química do soluto

8 Peneiros moleculares

- $0.2 \text{ nm} < d_{LR} < 1 \text{ nm}$
- Tamanho dos poros comparaveis com o tamanho do gás alvo
- elevada seletividade
- relacionado com o tamanho do soluto
- referente a mistuas gasosas e vapores

9 Dif por meios não poros e sem partição de soluto

1ª lei de fick

$$J_i = -\mathcal{D}_i \frac{dc_i}{dz}$$

- estrutura do meio é considerada homogênea e tratada como “blackbox”

9.1 Transporte de massa através do filme

$$J_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\delta} \Delta c_i; \quad J_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\delta} \Delta p_i$$

10 Solubilização

Difusão depende de

- Tamanho do soluto que permeia
- natureza do material e meio sólido
- pode ser necessário considerar resistências externas ao transporte do soluto (transf de massa externa)

Difusão em meios compósitos para esferas

$$\frac{\mathcal{D}_{eff} - \mathcal{D}}{\mathcal{D}_{eff} + 2\mathcal{D}} = \phi_s \frac{\mathcal{D}_s - \mathcal{D}}{\mathcal{D}_s + 2\mathcal{D}} \iff \frac{\mathcal{D}_{eff}}{\mathcal{D}} = \frac{\frac{2}{\mathcal{D}_s} + \frac{1}{\mathcal{D}} - 2\phi_s \left(\frac{1}{\mathcal{D}_s} - \frac{1}{\mathcal{D}} \right)}{\frac{2}{\mathcal{D}_s} + \frac{1}{\mathcal{D}} + \phi_s \left(\frac{1}{\mathcal{D}_s} - \frac{1}{\mathcal{D}} \right)} =$$
$$= \frac{2\mathcal{D} + \mathcal{D}_s - 2\phi_s(\mathcal{D} - \mathcal{D}_s)}{2\mathcal{D} + \mathcal{D}_s + \phi_s(\mathcal{D} - \mathcal{D}_s)}$$

ϕ_s fração de volume das esferas do material compósito

\mathcal{D} Coef de dif na fase continua

\mathcal{D}_s Coef de dif da através das esferas (fase dispersa)

- Depende apenas da fração de volume das esferas (não do tamanho)
- A forma da equação depende da geometria

Casos permeabilidade das esferas

$$\mathcal{D}_s = 0 \quad (\text{Esferas impermeáveis}) \implies \frac{\mathcal{D}_{eff}}{\mathcal{D}} = \frac{2(1 - \phi_s)}{2 + \phi_s}$$

$$\mathcal{D}_s \rightarrow \infty \quad (\text{Esferas muito permeáveis}) \implies \frac{\mathcal{D}_{eff}}{\mathcal{D}} = \frac{1 + 2\phi_s}{1 - \phi_s}$$