FT II – Difusão em estado Pseudo-Estacionário

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

25 de julho de 2024

Conteúdo

1 Difusão em estado pseudo estacionário

From an unsteady-state material balance:

$$\mathrm{In} - \mathrm{Out} = 0 - Q_A = -N_A\,S = -\left(\frac{C_A\,\mathscr{D}_{A,B}}{\Theta\,\eta_d\,l}\ln\frac{1-\Theta\,y_{A,2}}{1-\Theta\,y_{A,1}}\right)\,S =$$

$$= \mathrm{Accumulation} = C_{A,L}\frac{\mathrm{d\,Vol}}{\mathrm{d}t};$$

$$N_{A,z}\ \Delta z = -\frac{C_A\,\mathscr{D}_{A,B}}{1-y_A}\,\frac{\mathrm{d}y_A}{\mathrm{d}z}$$

$$\boldsymbol{z = f(t)\begin{cases} t_0 = 0 & z_0 \\ t & z_t \end{cases}}$$

$$\boldsymbol{N_A = f(z) \iff N_A = f(t)}$$

$$\boldsymbol{Q_A = -C_{A,L}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} \qquad N_A = C_{A,L}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}}$$

Caracterização: Se a distancia do caminho da difusão variar pequenas quantidade por um longo periodo de tempo, pode-se usar o modelo de difusão em estado pseudo-estacionário.

Exemplo 1

Encontre a equação para encontrar o tempo que um liquido em um tubo evaporando em função da altura do liquido

Dados:

- Difusão por um filme estagnado ($N_B = 0$)

Resposta

$$C_{A,L}\,\frac{\mathrm{d}\,\mathrm{Vol}}{\mathrm{d}t} = C_{A,L}\,\frac{\mathrm{d}(S*z)}{\mathrm{d}t} = C_{A,L}\,S\,\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = -S\,N_A =$$
$$= -S\,\left(\frac{C_A\,\mathscr{D}_{A,B}}{\Theta\,\eta_d\,(L-z)}\ln\frac{1-\Theta\,y_{A,1}}{1-\Theta\,y_{A,0}}\right) =$$
$$= -S\,\frac{\frac{P}{RT}\,\mathscr{D}_{A,B}}{1*1\,(L-z)}\ln\frac{1-1*y_{A,1}}{1-1*y_{A,0}} =$$
$$= -S\,\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,(L-z)}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}} \implies$$

$$\implies \int_Z^z (L-z)\,\mathrm{d}z = -\int_Z^z (L-z)\,\mathrm{d}(L-z) = -(\Delta(L-z)^2/2) =$$
$$= -\frac{1}{2}((L-z)^2-(L-Z)^2) = L\,(z-Z)+(Z^2-z^2)/2 =$$

$$= \int_0^t \frac{-P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\left(\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)\,\mathrm{d}t = \frac{-P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\left(\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)\int_0^t \mathrm{d}t =$$
$$= \frac{-P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\left(\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)t \implies$$

$$\implies t = \frac{L\,(z-Z)+(Z^2-z^2)/2}{\frac{-P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\left(\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)};$$

Condições de fronteira do fluxo

$$\begin{cases} z_0 = z; & y_{A,0} \\ z_1 = L; & y_{A,1} \end{cases};$$

$$\Theta = 1 - N_B/N_A = 1 - 0/N_A = 1;$$

$$\eta_{d,\text{plano}} = 1;$$

Condições de fronteira da evaporação

$$\begin{cases} t_0 = 0; & z_0 = Z \\ t_1 = t; & z_1 = z \end{cases}$$

Exemplo 2

Encontre a equação para o tempo em que uma esfera arde em função do raio da esfera, considere difusão por filme estagnado

---

Resposta

$$C_{A,L}\,\frac{\mathrm{d}\,\mathrm{Vol}}{\mathrm{d}t} = C_{A,L}\,\frac{\mathrm{d}(\pi\,r^3\,4/3)}{\mathrm{d}t} = C_{A,L}\,\pi\,r^2\,4\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} =$$

$$= -S\,N_A = -\left(4\,\pi\,r^2\right)\left(\frac{C_A\,\mathscr{D}_{A,B}}{\Theta\,\eta_d\,r}\ln\frac{1-\Theta\,y_{A,1}}{1-\Theta\,y_{A,0}}\right) =$$

$$= -\left(4\,\pi\,r^2\right)\left(\frac{\frac{P}{RT}\,\mathscr{D}_{A,B}}{1*1*r}\ln\frac{1-1*y_{A,1}}{1-1*y_{A,0}}\right) \implies$$

$$\implies \int_R^r r\ \mathrm{d}r = (r^2-R^2)/2 =$$

$$= \int_0^t -\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\left(\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)\,\mathrm{d}t = -\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\int_0^t \mathrm{d}t =$$

$$= -t\,\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}} \implies$$

$$\implies t = \frac{R^2-r^2}{2\,\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{R\,T\,C_{A,L}}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}};$$

Condições de fronteira fluxo:

$$\begin{cases} r_0 = r; & y_{A,0} \\ r_1 \to \infty; & y_{A,1} \end{cases};$$

$$\eta_{d,\text{Esfera}} = 1 - r_1/r_0;$$

$$\Theta = 1 + N_B/N_A = 1 + 0/N_A = 1;$$

Condições de fronteira arder:

$$\begin{cases} t_0 = 0; & r_0 = R \\ t_1 = t; & r_1 = r \end{cases}$$

Exemplo 3

Uma camada de água com $1\,\mathrm{mm}$ de espessura é mantida a $20\,°\mathrm{C}$ em contacto com o ar seco a $1\,\mathrm{atm}$. Admitindo que a evaporação se dá por difusão molecular através de uma camada de ar estagnado com $5\,\mathrm{mm}$ de espessura, calcule o tempo necessário para que a água evapore completamente. O coeficiente de difusão de água no ar é $0.26\,\mathrm{cm^2/s}$ e a pressão de vapor da água a $20\,°\mathrm{C}$ é $2.34\,\mathrm{E}^{-2}\,\mathrm{atm}$.

Resposta

$$C_{A,L}\frac{\mathrm{d\,Vol}}{\mathrm{d}t}=\frac{\rho_A}{M_A}\frac{\mathrm{d}(S*z)}{\mathrm{d}t}=\frac{\rho_A}{M_A}S\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}=$$
$$=-S\,N_A=-S\left(\frac{C_A\,\mathscr{D}_{A,B}}{\Theta\,\eta_d\,l}\ln\frac{1-\Theta\,y_{A,1}}{1-\Theta\,y_{A,0}}\right)=$$
$$=-S\left(\frac{\frac{P}{RT}\mathscr{D}_{A,B}}{1*1*(6\,\mathrm{E}^{-3}-z)}\ln\frac{1-1*y_{A,1}}{1-1*y_{A,0}}\right)\implies$$

$$\implies\int_{1\,\mathrm{E}^{-3}}^{0}(6\,\mathrm{E}^{-3}-z)\,\mathrm{d}z=-\int_{1\,\mathrm{E}^{-3}}^{0}(6\,\mathrm{E}^{-3}-z)\,\mathrm{d}(6\,\mathrm{E}^{-3}-z)=$$
$$=-\frac{1}{2}\left((6\,\mathrm{E}^{-3}-0)^2-(6\,\mathrm{E}^{-3}-1\,\mathrm{E}^{-3})^2\right)=-((6\,\mathrm{E}^{-3})^2-(5\,\mathrm{E}^{-3})^2)/2=$$

$$=\int_0^t-\left(\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{RT}\frac{M_A}{\rho_A}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)\mathrm{d}t=-\left(\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{RT}\frac{M_A}{\rho_A}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)\int_0^t\mathrm{d}t=$$
$$=-\left(\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{RT}\frac{M_A}{\rho_A}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}\right)t\implies$$

$$\implies t=\frac{(6\,\mathrm{E}^{-3})^2-(5\,\mathrm{E}^{-3})^2}{2\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{RT}\frac{M_A}{\rho_A}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}}=\frac{(6\,\mathrm{E}^{-3})^2-(5\,\mathrm{E}^{-3})^2}{2\frac{1*0.26\,\mathrm{E}^{-4}}{8.206\,\mathrm{E}^{-5}*(20+273.15)}\frac{18}{1\,\mathrm{E}^6}\ln\frac{1-0}{1-2.34\,\mathrm{E}^{-2}}}\cong$$
$$\cong 1.194\,\mathrm{E}^4\,\mathrm{s}\cong 3\,\mathrm{h}18.987\,\mathrm{min};$$

Condições de fronteira fluxo:

$$\begin{cases} z_0=z; & y_{A,0}=P_A/P=2.34\,\mathrm{E}^{-2}/1\\ z_1=Z+5\,\mathrm{E}^{-3}=6\,\mathrm{E}^{-3}; & y_{A,1}=0\end{cases};$$

$$\eta_{d,\mathrm{Plano}}=1;$$

$$\Theta=1+N_B/N_A=1+0/N_A=1;$$

Condições de fronteira evaporação:

$$\begin{cases} t_0=0; & z_0=Z=1\,\mathrm{E}^{-3}\\ t_1=t; & z_1=0\end{cases}$$

Exemplo 4

Calcule o tempo necessário para sublimar completamente uma esfera de naftleno ($C_{10}H_8$) cujo diâmetro inicial é $1\,\mathrm{cm}$. A esfera está colocada numa quantidade "infinita" de ar a $318\,\mathrm{K}$.

Dados:

- $P^*_{C_{10}H_8} = 0.106\,\mathrm{atm}$
- $\rho_{C_{10}H_8} = 1140\,\mathrm{kg/m^3}$
- $\mathscr{D}_{naft-ar} = 6.9\,\mathrm{E}^{-7}\,\mathrm{m^2/s}$

Resposta

$$C_{A,L}\,\frac{\mathrm{d\,Vol}}{\mathrm{d}t} = \frac{\rho_A}{M_A}\,\frac{\mathrm{d}(\pi\,r^3\,4/3)}{\mathrm{d}t} = \frac{\rho_A}{M_A}\,4\,\pi\,r^2\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{\rho_A}{M_A}\,S\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} =$$

$$= -S\,N_{A,r} = -S\left(\frac{C_A\,\mathscr{D}_{A,B}}{\Theta\,\eta_d\,r}\ln\frac{1-\Theta\,y_{A,1}}{1-\Theta\,y_{A,0}}\right) =$$
$$= -S\left(\frac{\frac{P}{RT}\,\mathscr{D}_{A,B}}{1*1*r}\ln\frac{1-1*(0)}{1-1*y_{A,0}}\right) \implies$$

$$\implies \int_{R_0}^{0} r\;\mathrm{d}r = (0^2 - R_0^2)/2 =$$

$$= \int_0^t -\left(\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{RT}\,\frac{M_A}{\rho_A}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}\right)\mathrm{d}t =$$
$$= -\left(\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{RT}\,\frac{M_A}{\rho_A}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}\right)\int_0^t \mathrm{d}t =$$
$$= -\left(\frac{P\,\mathscr{D}_{A,B}}{RT}\,\frac{M_A}{\rho_A}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}\right)t \implies$$

$$\implies t = \frac{R\,T\,\rho_A\,R_0^2/2}{P\,\mathscr{D}_{A,B}\,M_A\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}} \cong$$
$$\cong \frac{8.206\,\mathrm{E}^{-5} * 318 * 1140\,\mathrm{E}^3 * (0.5\,\mathrm{E}^{-2})^2/2}{1 * 6.9\,\mathrm{E}^{-7} * (10*12+8)\ln\frac{1}{1-0.106}} \cong$$
$$\cong 3.757\,\mathrm{E}^4\,\mathrm{s} \cong 10\,\mathrm{h}\,26.238\,\mathrm{min};$$

Condições de fronteira fluxo:

$$\begin{cases} r_0 = r; & y_{A,0} = P^*_A/P = 0.106 \\ r_1 \to \infty; & y_{A,1} = 0 \end{cases};$$

$$\eta_{d,\mathrm{Esfera}} = 1 - r_0/r_1 \to 1;$$

$$\Theta = 1 - N_B/N_A = 1 - 0/N_A = 1;$$

Condições de fronteira sublimação:

$$\begin{cases} t_0 = 0; & r_0 = R_0 \\ t_1 = t; & r_1 = 0 \end{cases}$$

1.1

$$\boldsymbol{t = \frac{C_{A,l}\ \Delta(z^2)}{2\, D_{A,B}\, C\ \ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}}}$$

$$N_A = \frac{D_{A,B}\, C}{z}\ \ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}} = C_{A,l}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} \implies$$

$$\implies \int \mathrm{d}t = t =$$

$$= \int \frac{C_{A,l}}{D_{A,B}\, C\ \ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}}\, z\ \mathrm{d}z = \frac{C_{A,l}}{D_{A,B}\, C\ \ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}} \int z\ \mathrm{d}z = \frac{C_{A,l}}{D_{A,B}\, C\ \ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}} \frac{\Delta(z^2)}{2} =$$

$$= \frac{C_{A,l}\ \Delta(z^2)}{2\, D_{A,B}\, C\ \ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}}}$$

1.2 Geometria esférica

$$\boldsymbol{t = \frac{C_{A,l}}{2\,D\,C\,ln(1 - y_{A,0})^{-1}}\,\Delta(-r^2)}$$

$$\lim_{\substack{r_2\to\infty\\ y_{A,1}\to 0}} -C_{A,l}\,4\,\pi\,r^2\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{4\,\pi\,D\,C}{r_0^{-1}}\,\ln\left(1 - y_{A,0}\right)^{-1}$$

Exemplo 5

Calcule o tempo necessário para que a água evapore completamente.

- Uma camada de água com 1 mm de espessura
- É mantida a 20 °C
- em contato com o ar seco a 1 atm
- Admitindo que a evaporação se dá por difusão molecular através de uma camada de ar estagnado com 5 mm de espessura
- O coeficiente de difusão de água no ar é 0.26 $\mathrm{cm^2/s}$
- A pressão de vapor da água a 20 °C é 0.0234 atm

Resposta

$$N_A = y_A(N_A + N_B) - \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\,\frac{\mathrm{d}y_A}{\mathrm{d}z} = y_A\,N_A - \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\,\frac{\mathrm{d}y_A}{\mathrm{d}z} \implies$$

$$\implies \int N_A\,\mathrm{d}z = N_A \int \mathrm{d}z = N_A\,\Delta z =$$

$$\int -\frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\,\frac{\mathrm{d}y_A}{1-y_A} = -\frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\int \frac{\mathrm{d}y_A}{1-y_A} = \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\ln\frac{1-y_{A,1}}{1-y_{A,0}} \xRightarrow[y_{A,1}=0]{}$$

$$\xRightarrow[y_{A,1}=0]{} N_A =$$

$$= \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T\;\Delta z}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}} = \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T\,\delta}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}} =$$

$$= Q_A/S = -C_{A,l}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\,\frac{1}{S} = -C_{A,l}\left(-S\,\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}t}\right)\frac{1}{S} = C_{A,l}\,\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}t} \implies$$

$$\implies \int C_{A,l}\,\delta\;\mathrm{d}\delta = C_{A,l}\int \delta\;\mathrm{d}\delta = C_{A,l}\,\Delta(\delta^2)/2 =$$

$$= \int \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}\;\mathrm{d}t = \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}\int \mathrm{d}t = \frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}\,\Delta t =$$

$$\implies \Delta t = \frac{C_{A,l}\,\Delta(\delta^2)/2}{\frac{P\,D_{A,B}}{R\,T}\ln\frac{1}{1-y_{A,0}}} = \frac{C_{A,l}\;\Delta(\delta^2)\,R\,T}{2\,P\,D_{A,B}\ln\frac{1}{1-p_{A,0}/P}} =$$

$$= \frac{\left(\frac{1000\,\mathrm{kg_{Agua}}}{\mathrm{m^3\;(Agua)}}\,\frac{\mathrm{mol_{Agua}}}{18\,\mathrm{g_{Agua}}}\right) * ((6\,\mathrm{E^{-}}3)^2 - (5\,\mathrm{E^{-}}3)^2) * 8.206\,\mathrm{E^{-5}} * (20 + 273.15)}{2 * 1 * (0.26\,\mathrm{E^{-}}4)\ln\frac{1}{1-0.0234}} \cong$$

$$\cong 11\,939.248\,\mathrm{s}\frac{\mathrm{h}}{3600\,\mathrm{s}} \cong 3.316\,\mathrm{h}$$