FT II – Slides 2024: Difusão em Estado Transiente

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

3 de junho de 2024

Conteúdo

- Em processos transisentes a concentração num determinado ponto/posição varia com o tempo
- Estado não estacionário: Processo que depende do tempo

1 Balanço de Massa

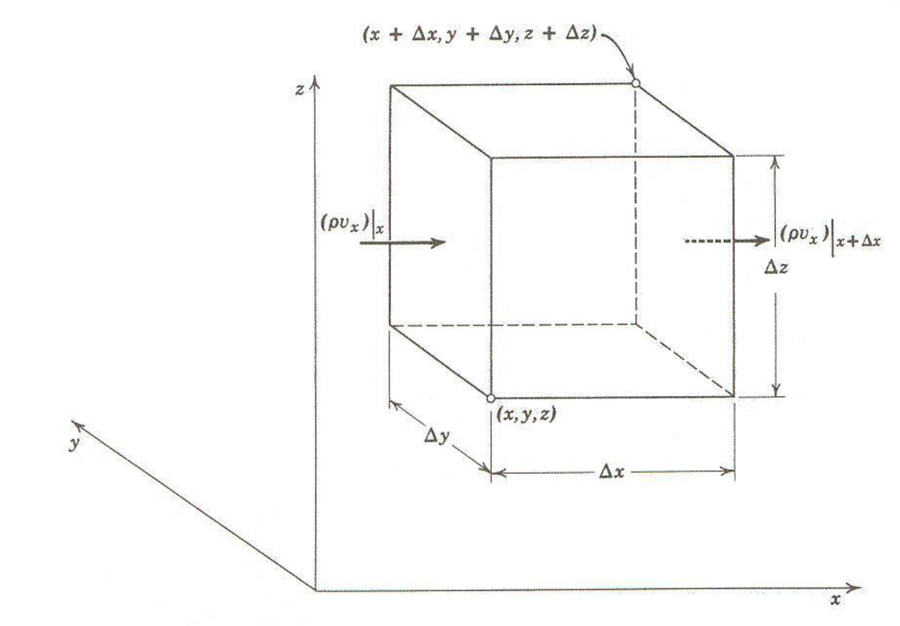


Fig. 3.1-1. Region of volume $\Delta x\,\Delta y\,\Delta z$ *fixed in space through which a fluid is flowing.*

Soluções binárias líquidas diluidas

$$\frac{\mathrm{D}c_A}{\mathrm{D}t} = \mathscr{D}_{A,B}\ \nabla^2 c_A + R_A$$

- $r_A = -r_B;\, n_A + n_B = \rho\, v$
- Constantes: $\rho, \mathscr{D}$

2ª Lei de Fick

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathscr{D}_{A,B}\ \nabla^2 c_A$$

- $r_A = -r_B;\, n_A + n_B = \rho\, v$
- Constantes: $\rho, \mathscr{D}$
- Não reativo $R_A = R_B = 0$
- Sem Movimento $v = 0$

Demonstração:

$$\text{Acumulação}_A = \text{Entrada}_A - \text{Saída}_A + \text{Prod}_A$$

- Variação de massa de A no elemento de volume:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t}\ \Delta x\,\Delta y\,\Delta z$$

- Entrada de A através da face x:

$$n_{A,x}\Big|_x\ \Delta y\,\Delta z$$

- Saída de massa de A através da face $x + \Delta x$:

$$n_{A,x}\Big|_{x+\Delta x}\ \Delta y\,\Delta z$$

- Produção de A por reação química

$$r_A\ \Delta x\,\Delta y\,\Delta z$$

- $\dim r_A = \mathrm{g/m^3\,h}$: Massa de A produzido por volume e tempo
- $n_{A,i}$: Componentes do vetor fluxo de massa

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t}\ \Delta x\,\Delta y\,\Delta z = \begin{pmatrix} \Delta y\,\Delta z\left(n_{A,x}\Big|_x - n_{A,x}\Big|_{x+\Delta x}\right) & + \\ +\Delta x\,\Delta z\left(n_{A,y}\Big|_y - n_{A,y}\Big|_{y+\Delta y}\right) & + \\ +\Delta x\,\Delta y\left(n_{A,z}\Big|_z - n_{A,z}\Big|_{z+\Delta z}\right) & \end{pmatrix} \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow\ r_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z}\right) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla n_A$$

Adicionando um segundo componente (B)

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

- Mistura binária: $n_A + n_B = \rho\, v$
- Conservação de massa: $r_A = -r_B$

Em unidades molares:

$$R_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla N_A \quad \text{Equação de conservação de A}$$
$$R_B = \frac{\partial c_B}{\partial t} + \nabla N_B \quad \text{Equação de conservação de B}$$
$$R_A + R_B = \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla c\, v^* \quad \text{Total}$$

Para obter o perfil de concentrações

Em unidades mássicas:

$$\begin{aligned} n_A &= \omega_A\,(n_A + n_B) - \rho\,\mathscr{D}_{A,B}\ \nabla\omega_A = \\ &= \rho_A\, v - \rho\,\mathscr{D}_{A,B}\ \nabla\omega_A \end{aligned}$$

Em unidades molares:

$$N_A = x_A\,(N_A + N_B) - c\,\mathscr{D}_{A,B}\ \nabla x_A$$

Substituindo

$$\nabla\rho\,\mathscr{D}_{A,B}\ \nabla\omega_A + r_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla\rho_A\, v$$

$$\nabla c_A\,\mathscr{D}_{A,B}\ \nabla x_A + R_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} + \nabla c_A\, v^*$$

Mantendo ρ e $\mathscr{D}$ constantes

$$\frac{\mathrm{D}c_A}{\mathrm{D}t} = \mathscr{D}_{A,B}\ \nabla^2 c_A + R_A$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_A\ \nabla v + v\ \nabla\rho_A = \mathscr{D}_{A,B}\ \nabla^2\rho_A + r_A;$$
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\rho\, v = 0 \Longrightarrow \nabla v = 0 \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow \frac{\partial c_A}{\partial t} + v\ \nabla c_A = \mathscr{D}_{A,B}\ \nabla^2 c_A + R_A \Longrightarrow$$
$$\Longrightarrow \frac{\mathrm{D}c_A}{\mathrm{D}t} = \mathscr{D}_{A,B}\ \nabla^2 c_A + R_A$$

Sistema não reativo e sem movimento

2ª lei de Fick

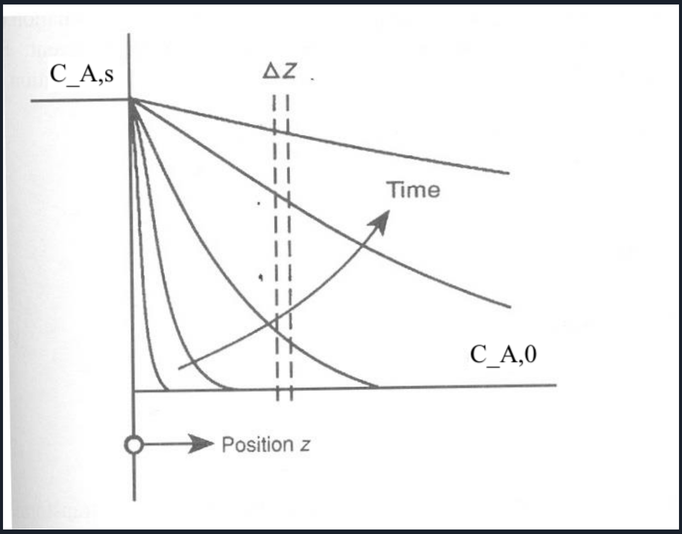
$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathscr{D}_{A,B}\ \nabla^2 c_A$$

- Não reativo: $R_A = R_B = 0$
- Sem movimento: $v = 0$

1.1 Difusão num meio semi–infinito

Condições da 2ª lei de Fick
Estados:

Condição	t	z	c_A
Inicial	$t=0$	$0 \le z \le L$	$c_{A,0}$
Fronteira 1	$t>0$	$z=0$	$c_{A,s}$
Fronteira 2	$t>0$	$z \to \infty$	$c_{A,0}$



Solução

$$\frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}\xi^2} + 2\,\xi\,\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}\xi} \qquad \xi = \frac{z}{\sqrt{4\,\mathscr{D}\,t}}$$

$$\operatorname{erf}\xi = \frac{c_{A,s} - c_A}{c_{A,s} - c_{A,0}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp -s^2\ \mathrm{d}s$$

$$\operatorname{erf}|a| = 1 - \begin{pmatrix} 1 & + \\ +0.2784\ |a| & + \\ +0.2314\ |a|^2 & + \\ +0.0781\ |a|^4 & \end{pmatrix}^{-4}$$

erf: função erro, valor pode ser usado a tabela para conferir

$$\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}\xi}\,\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \mathscr{D}_{A,B}\,\frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}z^2} = \mathscr{D}_{A,B}\,\frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}\xi^2}\,\frac{\mathrm{d}^2\xi}{\mathrm{d}z^2}; \qquad \xi = \frac{z}{\sqrt{4\,\mathscr{D}\,t}} \implies$$

$$\implies \frac{\mathrm{d}^2 c_A}{\mathrm{d}\xi^2} + 2\,\xi\,\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}\xi}$$

Fluxo de A:

$$J_A^* = -\mathscr{D}\,\frac{\partial c_A}{\partial z} = \sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi\,t}}\,\exp\left(\frac{-z^2}{4\,\mathscr{D}\,t}\right)(c_{A,s} - c_{A,0})$$

$$J_A^*\Big|_{z=0} = \sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi\,t}}\,(c_{A,s} - c_{A,0})$$