Seminargruppe

Aufgabe 5.3: *Diffusion durch eine Betonwand*

Wieviel Wasserdampf ($M = 18\,g/mol$, ideales Gas, $\mathcal{R} = 8,3143\,\frac{J}{mol\,K}$) diffundiert unter den folgenden Bedingungen pro Tag stationär durch die Betonwand eines Gebäudes?

Daten der Wand:

Dicke	Fläche	Temperatur	Diffusionskoeff. Wasserdampf/Beton
$d = 0,2\,m$	$A = 50\,m^2$	$T = 277\,K$	$D = 2,5 \cdot 10^{-6}\,m^2/s$

Partialdrücke des Wasserdampfes:

Innenseite ($\vartheta = 20\,°C$)	Außenseite ($\vartheta = -12\,°C$)
$p_{H_20} = 0,016\,bar$	$p_{H_20} = 0,002\,bar$

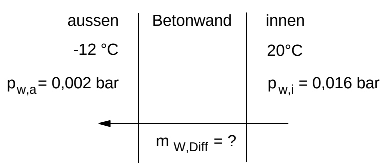
Wie ändert sich der Wasserdampfmengenstrom, wenn bei gleicher Partialdruckdifferenz innen und außen Stoffübergangswiderstände auftreten, die sich aus den Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{aussen} = 0,02\,m/s$ (erzwungene Strömung) und $\beta_{innen} = 0,004\,m/s$ (freie Konvektion) ergeben?

Hinweis: Berechnung des Stoffübergangswiderstandes R_β

$$R_\beta = \frac{\Delta p_W}{\dot{N}_W}$$

Lösung: *Diffusion durch eine Betonwand*

Betrachtet wird das folgende Problem:



Es handelt sich hierbei um eine unbehinderte Diffusion durch eine ebene Schicht ($\dot{n}_W = -\dot{n}_L$). Es gilt

$$j_W = \dot{n}_W^{Diff.} = \frac{p_{W,i} - p_{W,a}}{R_p \cdot A} \quad \Rightarrow \quad \dot{m}_W = \dot{n}_W^{Diff.} \cdot A \cdot M_W = \frac{p_{W,i} - p_{W,a}}{R_p} \cdot M_W$$

mit R_p als Diffusionswiderstand durch eine ebene Wand:

$$R_p = \frac{d}{D \cdot A}\mathcal{R}\,T = \frac{0,2\,m \cdot 8,3143\,\frac{J}{mol\,K} \cdot 277\,K}{2,5 \cdot 10^{-6}\frac{m^2}{s} \cdot 50\,m^2} \cdot \underbrace{\frac{bar}{10^5\,\frac{N}{m^2}}}_{=1} \cdot \underbrace{\frac{Nm}{J}}_{=1} = 36,8521\,\frac{bar}{mol/s}$$

Es folgt für den Wassermassenstrom:

$$\dot{m}_W = \frac{(0,016 - 0,002)bar}{36,8521\,\frac{bar}{mol/s}} \cdot 18\,\frac{g}{mol} = 6,84 \cdot 10^{-3}\,\frac{g}{s} = 590,8\,\frac{g}{Tag}$$

Stoffübergangswiderstand:
Analogie zur Wärmeübertragung:

$$R_\alpha = \frac{\Delta T}{\dot{Q}}$$

entspricht

$$R_\beta = \frac{\Delta p_i}{\dot{N}_i}$$

als Analogon der Stoffübertragung für einen Stoff i mit der Partialdruckdifferenz Δp_i. Den Wärmestrom $\dot{Q}$ kann man beim Wärmeübergang gemäß

$$\dot{Q} = \alpha\, A\, \Delta\, T$$

berechnen. Bei dem Stoffübergang wendet man hierzu die Beziehung

$$\dot{N}_i = \frac{\beta}{\mathcal{R}\,T}\, A\, \Delta\, p_i$$

an. Den Stoffübergangswiderstand des vorliegenden Problems kann man nun gemäß

$$R_\beta = \frac{\Delta p_W}{\dot{N}_W} = \frac{\Delta p_W}{\frac{\beta}{\mathcal{R}T} \cdot \Delta p_W \cdot A} = \frac{\mathcal{R}\,T}{\beta\, A}$$

berechnen. Es folgt für die Stoffübergangswiderstände der Außen- bzw. Innenwand:

$$R_\beta^{aussen} = \frac{8,3143\,\frac{J}{mol} \cdot 261,15\,K}{0,02\frac{m}{s} \cdot 50m^2} = 0,0217\frac{bar}{mol/s}$$

und

$$R_\beta^{innen} = 0,1219\frac{bar}{mol/s}$$

Die Hintereinanderschaltung dieser Widerstände liefert analog zur Wärmeleitung folgenden Gesamtwiderstand:

$$R_{ges} = R_\beta^{innen} + R_p + R_\beta^{aussen} = 36,9957\frac{bar}{mol/s}$$

Für den Wassermassenstrom folgt in diesem Fall

$$\dot{m}_W = \frac{\Delta\, p_W}{R_{ges}} \cdot M_W = 6,81 \cdot 10^{-3}\,\frac{g}{s} = 588,5\,\frac{g}{Tag}$$

Aufgabe 5.4: *Arbeiter im Brunnenschacht*

Ein Arbeiter führt am Boden eines Brunnenschachtes (Querschnitt $A = 2\,m^2$) eine Reparatur aus. Die Ortskoordinate $x = 0$ befindet sich in der Höhe seines Kopfes. Die Höhe $x = 5\,m$ kennzeichnet die Oberkante des Schachtes. Durch seine Atmung verbraucht der Arbeiter den Sauerstoffstrom $\dot{N}_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}\,mol/s$. Dabei entsteht pro verbrauchtem Sauerstoffmolekül ein Molekül CO_2. Der Sauerstoffpartialdruck sinkt, während der Kohlendioxidpartialdruck steigt. Konstant bleiben die Temperatur $T = 300\,K$ und der Gesamtdruck $p = 1\,bar$. Die Partialdruckänderungen setzen eine äquimolare Diffusion in Gang. Der Diffusionskoeffizient hat einen Wert von $D = 2,2 \cdot 10^{-5}\,m^2/s$. An der Schachtoberkante ($x = 5\,m$) gilt $p_{O_2} = 0,2\,bar = konstant$ und es gilt $\mathcal{R} = 8,3143\,\frac{J}{mol\,K}$.

a) Prüfen Sie, ob der Arbeiter beliebig lange tätig sein kann, ohne dass an der Stelle $x = 0$ (Kopf) die Verträglichkeitsgrenze von $p_{O_2,min} = 0,1\,bar$ unterschritten wird, ob also ein Sauerstoffbedarf von $\dot{N}_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}\,mol/s$ an der Verträglichkeitsgrenze zeitunabhängig durch äquimolare Diffusion herbeigeschafft werden kann.

b) Zur Zeit $t = 0$ besitzt die Luft überall im Schacht den Sauerstoffgehalt der Umgebung mit $p_{O_2} = 0,2\,bar$.

Um diese Zeit beginnt die Arbeit.

Für Zeiten $t > 0$ möge der Arbeiter an der Stelle $x = 0$ seinen Sauerstoffbedarf von $\dot{N}_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4}\,mol/s$ allein aus dem Sauerstoffvorrat im Schacht decken (keine Sauerstoffzufuhr aus der Umgebung der Oberkante).

b1) Geben Sie einen Lösungsansatz an, mit dem man den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Schacht als Funktion vom Ort x und der Zeit t bestimmen kann.

Die Betrachtungszeit wird auf den Fall "Körper groß", das heißt $p_{O_2}(x = 5\,m,\, t) \approx p_{O_2,Umg.}$, begrenzt.

b2) Wie lange dauert es, bis an der Stelle $x = 0$ der Wert $p_{O_2} = 0,1\,bar$ erreicht wird?

Gilt dann die Annahme "Körper groß" noch?

Hinweis zu b):

Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

für die Randbedingung $\dot{q}(x = 0) = \dot{q}_0 = konstant$ und dem Anfangswert $T(x,\, t = 0) = T_0 = konstant$ lautet:

$$T - T_0 = B\,\sqrt{t}\left(e^{-\eta^2} - \eta\,\sqrt{\pi} + 2\eta \int_0^{\eta} e^{-\eta'^2}\,d\eta'\right)$$

mit

$$B = \frac{2\,\dot{q}_0\,\sqrt{a}}{\lambda\,\sqrt{\pi}} \qquad \text{und} \qquad \eta = \frac{x}{2\,\sqrt{a}\,\sqrt{t}}$$

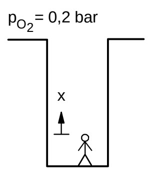
Beginnen Sie die Bearbeitung der Aufgabe b), indem Sie zunächst die Lösung des Wärmeleitungsproblems auf das Stoffübergangsproblem übertragen.

Tabellierte Werte:

η	0	0.5	1	1.5	2	2.5
$\mathrm{erf}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} d\eta$	0	0.5205	0.8427	0.9661	0.9953	0.9996

Lösung: *Arbeiter im Brunnenschacht*

Skizze:



a) Für den Stoffstrom aufgrund der Diffusion gilt:

$$\dot{N}_{O_2} = -\frac{D\,A}{\mathcal{R}\,T}\frac{\partial p_{O_2}}{\partial x}$$

Die Integration dieses Ausdrucks liefert eine lineare Funktion

$$\dot{N}_{O_2} = -\frac{D\,A}{\mathcal{R}\,T}\,\frac{p_{O_2}(x = 5\,m) - p_{O_2}(x = 0\,m)}{5\,m - 0\,m} = -\frac{2,2 \cdot 10^{-5}\frac{m^2}{s} \cdot 2\,m^2}{8,3143\frac{J}{mol\,K} \cdot 300\,K} \cdot \frac{(0,2 - 0,1) \cdot 10^5\,\frac{N}{m^2}}{(5 - 0)\,m}$$

Man erhält somit (negative Strömungsrichtung!)

$$\left|\dot{N}_{O_2}\right| = 3,5278 \cdot 10^{-5}\,\frac{mol}{s} \;<\; \left|\dot{N}_{O_2}\right|_{Mindestbedarf}$$

bzw.

$$|j_{O_2}| = \left|\dot{n}_{O_2}^{Diff.}\right| = 1,7639 \cdot 10^{-5}\,\frac{mol}{m^2\,s}$$

Der erforderliche Sauerstoffstrom kann somit nicht durch Diffusion bereitgestellt werden.

b1) Das vorliegende Problem soll in Analogie zu dem halbunendlichen Körper mit instationärer Wärmeleitung bearbeitet werden. Der Randbedingung des Stofftransports $\dot{N}_{O_2}(x = 0) = konstant$ entspricht die Randbedingung des Wärmetransports $\dot{q}(x = 0) = konstant$ und dem Anfangswert $p_{O_2}(t = 0) = p_{O_2,Umg.}$ entspricht $T(t = 0) = T_0$. Ob die Annahme halbunendlich auf den Schacht zutrifft hängt davon ab, wie stark der Partialdruck an der Schachtoberkante ($x = 5\,m$) zu der zu berechnenden Zeit ($t = t_1$) also $p_{O_2}(x = 5\,m,\, t = t_1)$ von dem Umgebungsdruck $p_{O_2,Umg} = 0,2\,bar$ abweicht.

Darüberhinaus gelten folgende Analogien zwischen Wärme-und Stofftransport:

Wärmetransport	Stofftransport
$T\, c_p\, \varrho$	c_{O_2}
$a = \dfrac{\lambda}{\varrho\, c_p}$	D
$\dot{q}$	$\dot{n}_{O_2}$

Im folgenden soll die im Hinweis angegebene Lösung auf das Stofftransportproblem übersetzt werden. Dazu setzt man für B die angegebene Definition ein und ersetzt die übrigen Ausdrücke durch eine Funktion $f(t, \eta)$:

$$(T - T_0) = \frac{2\,\dot{q}_0\,\sqrt{a}}{\lambda\,\sqrt{\pi}} \cdot f(t, \eta)$$

Multipliziert man beide Seiten mit $c_p\varrho$, so erhält man

$$\begin{aligned}(T - T_0) \cdot c_p\varrho &= \frac{2\,\dot{q}_0\,\sqrt{a}}{\lambda\,\sqrt{\pi}} \cdot c_p\,\varrho\, f(t, \eta) \\ &= \frac{2\,\dot{q}_0\,\sqrt{a}}{a\,\sqrt{\pi}}\, f(t, \eta)\end{aligned}$$

Dies übersetzt man mittels obenstehender Tabelle (man beachte, dass dann auch in der Definition von η die Größe a durch D ersetzt werden muss:

$$c - c_0 = \frac{2\dot{n}_{O_2}}{\sqrt{D}\sqrt{\pi}} \cdot f(t, \eta) \qquad \text{mit} \qquad c^{id.Gas} = \frac{p_{O_2}}{RT}$$

$$p_{O_2} - p_{O_2,Umg} = \frac{2\,\dot{n}_{O_2}\,\mathcal{R}\,T}{\sqrt{D}\,\sqrt{\pi}}\,\sqrt{t}\left(e^{-\eta^2} - \eta\,\sqrt{\pi} + 2\eta \int\limits_0^{\eta} e^{-\eta'^2}\, d\eta'\right)$$

mit

$$\eta = \frac{x}{2\,\sqrt{D}\,\sqrt{t}}$$

b2) Der spezifische Sauerstoffstrom $\dot{n}_{O_2}$, den der Arbeiter benötigt, berechnet sich zu

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{\dot{N}_{O_2}}{A} = -\frac{3 \cdot 10^{-4}\, mol/s}{2\, m^2} = -1,5 \cdot 10^{-4}\, \frac{mol}{m^2\, s}$$

Bestimmung der Dauer bis $p_{O_2}(x = 0,\, t_1) = 0,1\, bar$:
Es gilt:

$$x = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \eta = 0$$

Somit folgt:

$$p_{O_2}(x = 0,\, t) - p_{O_2,Umg} = \frac{2\,\dot{n}_{O_2}\,\mathcal{R}\,T}{\sqrt{D}\,\sqrt{\pi}}\,\sqrt{t}$$

Für die Zeit bis $p_{O_2}(x = 0,\, t_1) = 0,1\, bar$ gilt:

$$t_1 = D\,\pi \left(\frac{p_{O_2}(x = 0,\, t_1) - p_{O_2,Umg}}{2\,\dot{n}_{O_2}\,\mathcal{R}\,T}\right)^2 =$$

$$2,2\cdot 10^{-5}\,\frac{m^2}{s}\,\pi\left(\frac{(0,1-0,2)\cdot 10^5\,\frac{N}{m^2}}{2\cdot(-1,5\cdot 10^{-4}\frac{mol}{m^2\,s})\cdot 8,3143\frac{J}{mol\,K}\cdot 300K}\right)^2 = 12\,341,36\,s$$

oder

$$t_1 = 3,428\,h$$

Zur Überprüfung, ob die Annahme $p_{O_2}(x = 5\,m,\,t_1) \approx p_{O_2,\,Umg.}$ bis zur berechneten Zeit t_1 hinreichend genau erfüllt ist, muss zunächst η für diesen Punkt bestimmt werden:

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{D}\,\sqrt{t}} \qquad \Rightarrow$$

$$\eta(x = 5\,m,\,t_1 = 12\,341,36\,s) = \frac{5\,m}{2\cdot\sqrt{2,2\cdot 10^{-5}\,\frac{m^2}{s}}\cdot\sqrt{12\,341,36\,s}} = 4,79786$$

Für diesen Wert ergibt das Fehlerintegral mit sehr guter Näherung 1, so dass gilt (siehe Definitionsgleichung von $\mathrm{erf}(z)$) :

$$\int_0^{\eta} e^{-\eta'^2}\,d\eta' \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Es ergibt sich somit:

$$p_{O_2}(x = 5\,m, t_1 = 12\,341\,s) - p_{O_2,Umg} = \frac{2\,\dot{n}_{O_2}\,\mathcal{R}\,T}{\sqrt{D}\,\sqrt{\pi}}\,\sqrt{t}\left(1,006\cdot 10^{-10}\underbrace{-\eta\,\sqrt{\pi} + 2\eta\,\frac{\sqrt{\pi}}{2}}_{=0}\right) \qquad \Rightarrow$$

$$p_{O_2}(x = 5\,m, t_1 = 12\,341\,s) - p_{O_2,Umg} = 1,006\cdot 10^{-6}\,\frac{N}{m^2} = -1,006\cdot 10^{-11}\,bar$$

Bei dieser minimalen Differenz ist die Bedingung für einen halbunendlichen Körper hinreichend gut erfüllt, da der theoretische Wert des Sauerstoffpartialdrucks für $x = 5\,m$ und $t_1 = 3,428\,h$ bei einen halbunendlichen Körper hinreichend nahe beim tatsächlichen Sauerstoffpartialdruck der Umgebung liegt.

Aufgabe 5.5: *Umrechnung von Konzentrationsmaßen*

In einem Behälter ($V = 1\,dm^3$) befindet sich bei $T = 400\,K$; $p = 8\,bar$ ein ideales binäres Gemisch, das aus den Komponenten Helium und Stickstoff besteht.

Angaben zu den Komponenten:

Komponente	Molmasse M_j / (g/mol)	Molanteil x
j=1 Helium	4	$0,6$
j=2 Stickstoff	28	$0,4$

Berechnen Sie folgende Konzentrationsangaben:

a) Massenanteil ξ_j für $j = 1,\ 2$

b) Partialdruck p_j für $j = 1,\ 2$

c) Molare Konzentration $c_j = N_j/V$ für $j = 1,\ 2$

Lösung: *Umrechnung von Konzentrationsmaßen*

a) Es gilt:

$$\xi_j = \frac{m_j}{m} = \frac{n_j \cdot M_j}{\sum\limits_i (n_i \cdot M_i)} = \frac{x_j \cdot M_j}{\sum\limits_i (x_i \cdot M_i)}$$

Es folgt:

$$\xi_1 = \frac{0,6 \cdot 4}{0,6 \cdot 4 + 0,4 \cdot 28} = 0,1765 \qquad \text{bzw.} \qquad \xi_2 = 0,8235$$

b) Für die Partialdrücke gilt:

$$p_j = x_j \cdot p$$

daraus folgt

$$p_1 = 0,6 \cdot 8\,bar = 4,8\,bar \qquad \text{bzw.} \qquad p_2 = 3,2\,bar$$

c) Die molaren Konzentrationen c_j gewinnt man mit Hilfe der Beziehung für ideale Gasgemische:

$$p_j \cdot V = N_j \cdot \mathcal{R} \cdot T$$

Man beachte die unterschiedliche Notation im Vergleich zur Thermodynamik $n \leftrightarrow N$!

Es gilt:

$$N_1 = \frac{4,8\,bar \cdot 1\,dm^3}{8,3143\frac{J}{mol\,K} \cdot 400\,K}\,\frac{10^5\frac{J}{m^3}}{bar}\,\frac{m^3}{10^3\,dm^3} = 0,1443\,mol$$

und analog

$$N_2 = 0,0962\,mol$$

Die molaren Konzentrationen ergeben sich somit zu

$$c_1 = \frac{0,1443\,mol}{1\,dm^3} = 144,3\,\frac{mol}{m^3}$$

sowie

$$c_2 = 96,2\,\frac{mol}{m^3}$$

Aufgabe 5.6: *Diffusion aus einem mit Regenwasser gefüllten Schacht*

Am Boden eines $3\,m$ tiefen Schachtes hat sich Regenwasser angesammelt. An der Schachtoberkante wird der Wasserdampf von einer Luftströmung (Wind) erfasst und abtransportiert.

> Wie lange dauert es, bis sich die Wasseroberfläche des Schachtes infolge stationärer Diffusion um $s = 1\,mm$ gesenkt hat?

Weitere Angaben:

Diffusionskoeffizient Wasserdampf/Luft	$D = 2,5 \cdot 10^{-5}\,m^2/s$
Wasserdampfpartialdruck an der Wasseroberfläche	$p_{1,s} = 0,023\,bar$
Wasserdampfpartialdruck in der Luft außerhalb des Schachtes	$p_{1,e} = 0,010\,bar$
Gesamtdruck	$p = 1\,bar$
Molmasse des Wasserdampfes	$M = 18\,g/mol$
Temperatur	$T = 293,15\,K$
Dichte des Wassers	$\varrho = 1000\,kg/m^3$
Dicke der Diffusionsschicht = Schachttiefe	$L = 3\,m$
Molare Gaskonstante	$\mathcal{R} = 8,3143\,\frac{J}{mol\,K}$

Das Wasser am Boden des Schachtes ist mit Luft gesättigt (Sperrwirkung der Wasseroberfläche für die Luft).

Lösung: *Diffusion aus einem mit Regenwasser gefüllten Schacht*

Die Integration der Dgl. von Stefan-Maxwell ergibt unter Beachtung der Bedingung „halbdurchlässig“ ($\dot{n}_2 = 0$, da die Luft 2 die Wasseroberfläche nicht durchdringen kann, weil die Flüssigkeit schon mit Luft gesättigt ist) den logarithmischen Transportansatz

$$\dot{n}_1 = \frac{D}{L} \cdot \frac{p}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{p - p_{1,e}}{p - p_{1,s}}\right) = 4,52 \cdot 10^{-6}\,\frac{mol}{s\,m^2}$$

Multipliziert man diesen spezifischen Molenstrom mit der Molmasse, so erhält man die Massenstromdichte

$$\frac{\dot{m}_1}{A} = \dot{n}_1 \cdot M = 4,52 \cdot 10^{-6}\,\frac{mol}{s\,cm^2} \cdot 18\frac{g}{mol} = 8,134 \cdot 10^{-5}\,\frac{g}{s\,m^2}$$

Berücksichtigt man nun noch die Dichte des Wassers, so ergibt sich die „Sinkgeschwindigkeit“ w_s des Wasserspiegels im Schacht zu

$$w_s = \frac{\dot{m}_1}{A \cdot \varrho} = 8,134 \cdot 10^{-11}\,\frac{m}{s} = 8,134 \cdot 10^{-8}\,\frac{mm}{s}$$

Somit erhält man für die Zeit t, in der sich der Wasserspiegel des Schachtes um $s = 1\,mm$ gesenkt hat

$$t = \frac{s}{w_s} = \frac{1\,mm}{8,134 \cdot 10^{-8}\,\frac{mm}{s}} = 1,229 \cdot 10^{7}\,s = 142,29\,Tage$$

Die Erfahrungstatsache, dass Wasser wesentlich rascher verdunstet, beruht darauf, dass der Stofftransport durch Konvektion erheblich beschleunigt wird.