

모지저다 지배방저시  
폴 르 르 르                   ㅇㅇㅇ



# 일반적인 경계조건

## 목차

1. 대류에서의 Fick의 법칙
2. 물질전달의 지배 방정식
3. 일반적인 경계 조건
4. 요약
5. 참고문헌

# 1. 대류에서의 Fick의 법칙

## 1.1. 픽스의 법칙

### ▪ Fick의 확산 제1 법칙

어느 지점에서의 농도가 시간에 따라 변하지 않은 정상상태의 확산인 경우

$$J_A = c_A u_A - c_A u_0 = c_A (u_A - u_0)$$

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$J_A$ (Mass flux)	mol/m <sup>2</sup> ·s or kg/m <sup>2</sup> ·s
$D_{AB}$ (Diffusivity)	m <sup>2</sup> /s
$C_A$ (Concentration)	mol/m <sup>3</sup> or kg/m <sup>3</sup>
$u$ (Velocity)	m/s
$x$ (distance)	m

# 1. 대류에서의 Fick의 법칙

## 1.2. 속도와 질량 평균 속도

- 어떤 부피 안에 있는 한 물질의 총 분자 확산 속도

$$\text{Diffusion velocity : } u_{\text{diff}} = \sqrt{\frac{2D}{t}} (m/s)$$

- 유체의 질량 평균 속도  $u$  는 각 물질  $i$  의 질량농도를 이용하여 계산

$$u = \frac{\sum c_i u_i}{\sum c_i} (m/s)$$

# 1. 대류에서의 Fick의 법칙

## 1.3. 대류상황에서의 Flux 방정식

- $J_{A,x}$  = 확산에 의한 x 방향의 A의 질량 Flux

$$= c_A (u_{A,x} - u) = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

- x 방향의 A 성분 전체속도 = x 방향의 벌크 흐름에 의한 속도 + x 방향의 벌크흐름에 의한 상대속도

$$u_{A,x} = u + u_{diffusion}$$

$$c_A u_{A,x} = c_A u + c_A u_{diffusion} = c_A u - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

# 1. 대류에서의 Fick의 법칙

## 1.3. 대류상황에서의 Flux 방정식

- 전체 질량 Flux 방정식

$$n_{A,x} = x \text{ 방향의 } A \text{ 의 전체 질량 플럭스}$$

$$= c_A u_{A,x}$$

$$= -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A u$$

# 1. 대류에서의 Fick의 법칙

## 1.4. 전체 질량 Flux와 지배방정식의 비교

- 열 전달 지배방정식

$$q'' = -k \frac{\partial T}{\partial x} + \rho C_p (T - T_R)u$$

$$\rho C_p (T - T_R)u = \text{단위부피당 에너지}$$

- 전체 질량 Flux 방정식

$$n_{A,x} = x \text{방향의 A의 전체 질량 Flux}$$

$$= c_A u_{A,x} = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A u$$

# 1. 대류에서의 Fick의 법칙

## 1.5. 전체질량 Flux의 또 다른 표현

- 이서분계에서 질량 평균속도의 정의

$$u = \frac{\sum c_i u_i}{\sum c_i} = \frac{c_A u_{A,x} + c_B u_{B,x}}{c_A + c_B} = \frac{c_A u_{A,x} + c_B u_{B,x}}{c}$$

- 전체 질량 Flux의 다른 표현

$$\begin{aligned} n_{A,x} &= -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + c_A u \\ &= -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{c_A (c_A u_{A,x} + c_B u_{B,x})}{c} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + \omega_A (n_{A,x} + n_{B,x}) \end{aligned}$$

## 2. 물질적단의 지배방정식

### 2.1. 픽스의 법칙

$$n_{A,x} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + c_A u$$

Mass flux                      Diffusive flux                      Convective flux

$n_A$  (Mass flux)

mol/m<sup>2</sup>·s or kg/m<sup>2</sup>·s

$D_v$  (Diffusivity)

m<sup>2</sup>/s

$C_A$  (Concentration)

mol/m<sup>3</sup> or kg/m<sup>3</sup>

$u$  (Velocity)

m/s

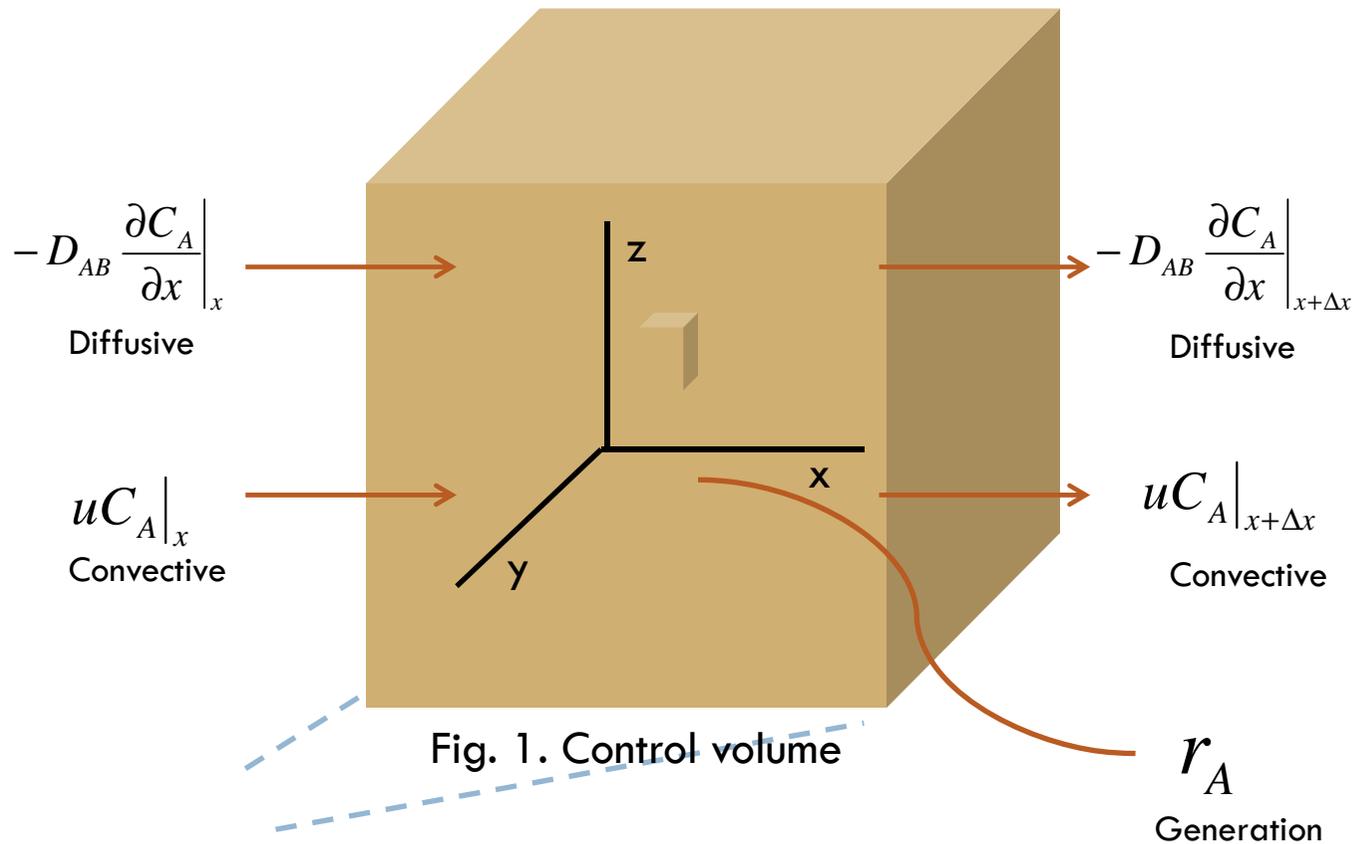
$x$  (distance)

m

## 2. 물질적단의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

- Input – Output + Generation = Accumulation



## 2. 물질적다의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

The rate of input – The rate of output + The rate of generation

= The rate of accumulation

$$n_{A,x} \Delta y \Delta z \Delta t$$

The rate of input

$$- n_{A,x+\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t$$

The rate of output

$$+ r_A \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t$$

The rate of generation

$$= \Delta C_A \Delta x \Delta y \Delta z$$

The rate of accumulation

$$- D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_x$$

Diffusive

$$u C_A \Big|_x$$

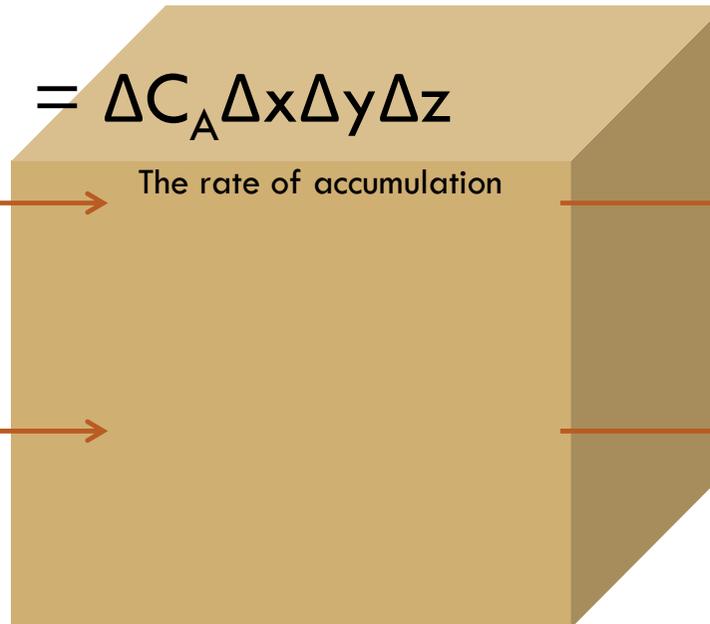
Convective

$$- D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x+\Delta x}$$

Diffusive

$$u C_A \Big|_{x+\Delta x}$$

Convective



## 2. 물질적단의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

$$n_{A,x} \Delta y \Delta z \Delta t - n_{A,x+\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t + r_A \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t = \Delta C_A \Delta x \Delta y \Delta z$$

식의 각 항을  $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta t$ 로 나눈다.

$$\left( \frac{n_{A,x} - n_{A,x+\Delta x}}{\Delta x} \right) + r_A = \frac{\Delta C_A}{\Delta t}$$

## 2. 물질적단의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

$$\bullet \left( \frac{n_{A,x} - n_{A,x+\Delta x}}{\Delta x} \right) + r_A = \frac{\Delta C_A}{\Delta t}$$

$$\bullet - \left( \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{n_{A,x+\Delta x} - n_{A,x}}{\Delta x} \right) + r_A = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C_A}{\Delta t}$$

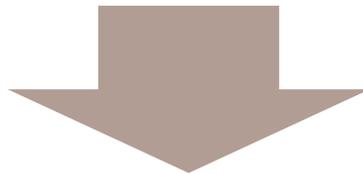
$$\bullet - \left( \frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} \right) + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

## 2. 물질적단의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

- $$n_{A,x} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + c_A u$$

- $$-\left( \frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} \right) + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$



- $$-\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A u \right) + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

## 2. 물질적단의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + C_A u \right) + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + r_A = u \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

■ 질량 보존의 법칙

$$(CuA)_x = (CuA)_{x+\Delta x}$$



$$u_x = u_{x+\Delta x}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

## 2. 물질전달의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

$$\underbrace{D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{r_A}_{\text{Generation}} = \underbrace{u \frac{\partial C_A}{\partial x}}_{\text{Convection}} + \underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{\text{Accumulation}}$$

물질전달의 지배방정식

단위 : mol/(m<sup>3</sup>·s) or kg/(m<sup>3</sup>·s)

## 2. 물질전달의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

#### ■ 물질전달

$$\underbrace{D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{r_A}_{\text{Generation}} = \underbrace{u \frac{\partial C_A}{\partial x}}_{\text{Convection}} + \underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{\text{Accumulation}}$$

#### ■ 열전달

$$\underbrace{\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{Q}{\rho C_p}}_{\text{Generation}} = \underbrace{u \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Convection}} + \underbrace{\frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Accumulation}}$$

## 2. 물질전달의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

■ 물질전달

$$\underbrace{D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{r_A}_{\text{Generation}} = \underbrace{u \frac{\partial C_A}{\partial x}}_{\text{Convection}} + \underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{\text{Accumulation}} \rightarrow \text{구동력 : 농도변화}$$

■ 열전달

$$\underbrace{\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{Q}{\rho C_p}}_{\text{Generation}} = \underbrace{u \frac{\partial T}{\partial x}}_{\text{Convection}} + \underbrace{\frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Accumulation}} \rightarrow \text{구동력 : 온도변화}$$

## 2. 물질전달의 지배방정식

### 2.2. Mass balance

■ 열전달 & 물질전달에서의 무차원 수

Reynolds  $\frac{Du\rho}{\mu}$

Grashof  $\frac{g\beta L^3 \Delta T}{\nu^2}$

Prandtl  $\frac{\nu}{\alpha}$

Biot  $\frac{hL}{k}$

Nusselt  $\frac{hL}{k}$

Fourier  $\frac{\alpha t}{L^2}$

Sherwood  $\frac{KL}{D_v}$

Schmidt  $\frac{\nu}{D_v}$

### 3. 일반적인 경계조건

#### 3.1. 열전달과 물질전달의 비교

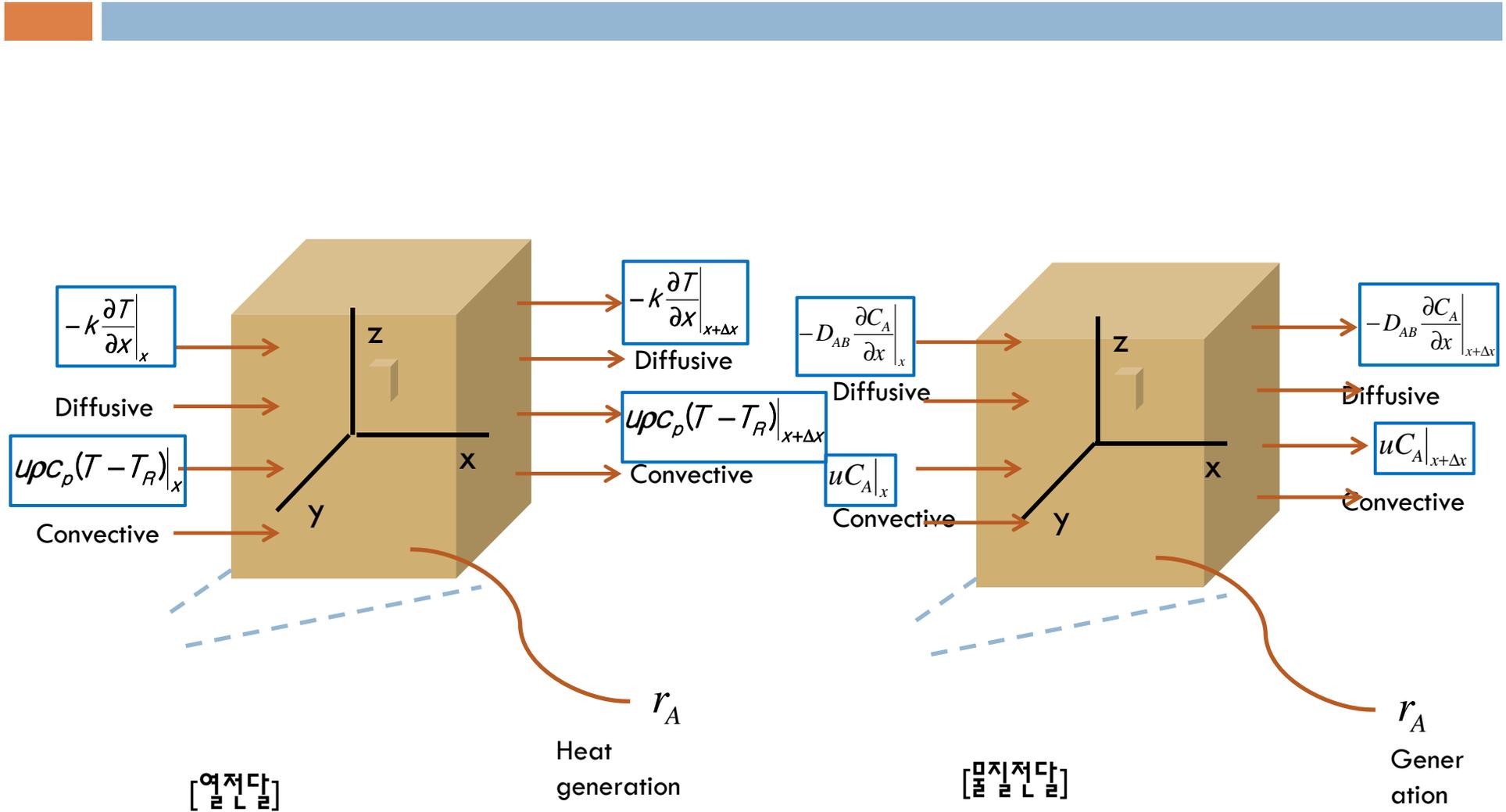


Fig. 2. Control volume

### 3. 일반적인 경계조건

#### 3.1. 열전달과 물질전달의 비교

##### ■ 열전달에서의 경계조건

1. 표면 온도가 명시된 경우

$$T|_{x=0} = T_s$$

2. 표면 열속이 명시된 경우

$$-k \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = q''$$

특이조건 : 단열조건  $-k \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = 0$

특이조건 : 대칭조건  $-k \frac{dT}{dx} \Big|_{x=L} = 0$

3. 표면에서의 대류

$$-k \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = h(T|_{x=0} - T_\infty)$$

### 3. 일반적인 경계조건

#### 3.2. 표면농도가 명시된 경우 경계조건

- 경계조건 표현

$$x_A \Big|_{x=0} = c_{A,s}$$

- $1 - RH = b_1 \exp(-b_2 w)$

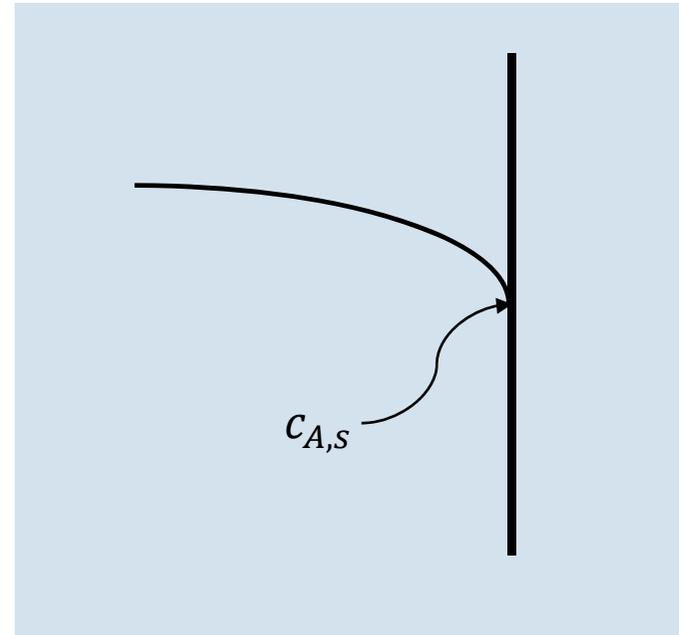


Fig. 3. 경계조건에서의 농도

### 3. 일반적인 경계조건

#### 3.3. 표면 질량 흐름이 명시될 경우

##### ■ 경계조건의 표현

$$-D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} = n_{A,s}$$

( $n_{A,s}$  = 표면질량흐름)

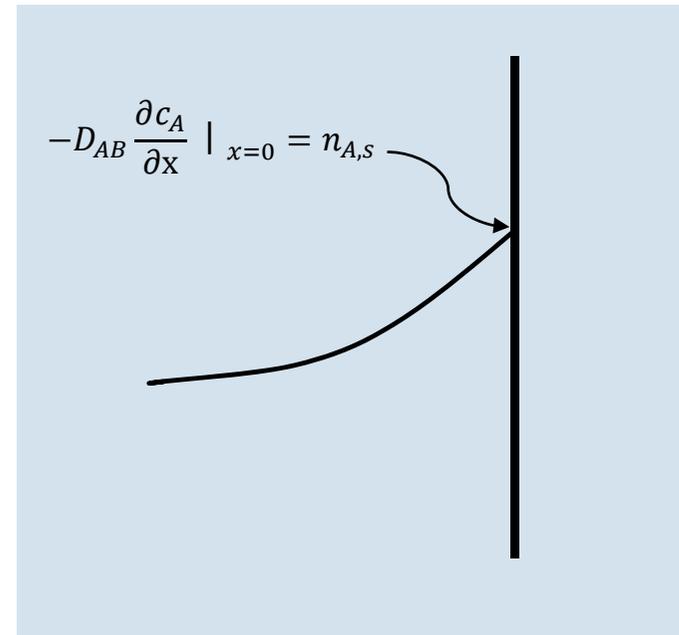


Fig. 4. 경계조건에서의 질량흐름

### 3. 일반적인 경계조건

#### 3.4. 특별한 경우 : 불침투성 조건

##### ■ 경계조건의 표현

$$-D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

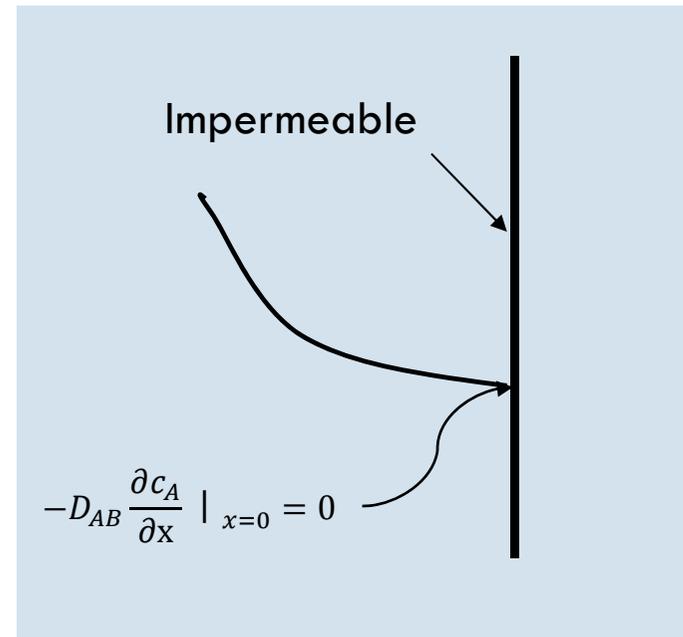


Fig. 5. 불침투성 경계조건

### 3. 일반적인 경계조건

#### 3.5. 특별한 경우 : 대칭 조건

##### ■ 경계조건의 표현

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=L} = 0$$

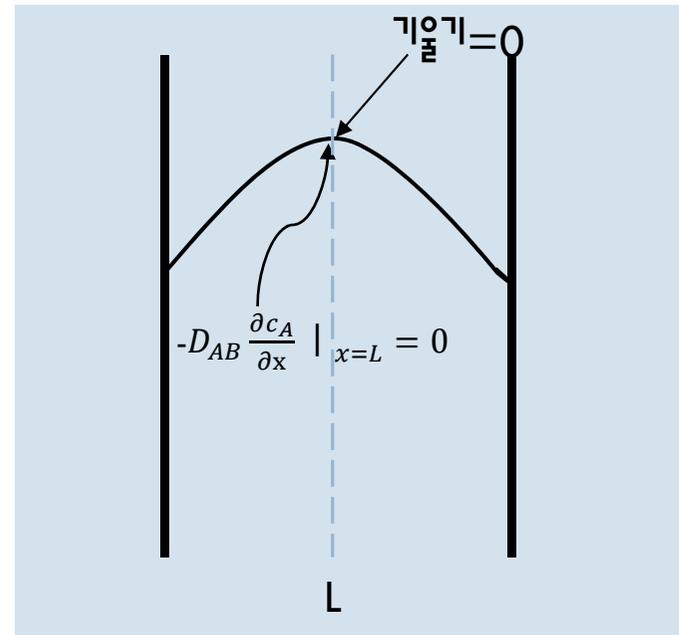


Fig. 6. 대칭 경계조건

### 3. 이차적 경계조건

#### 3.6. 표면에서의 대류

- 경계조건의 질량수지

$$-D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} = h_m (c_{A, \text{surface}} - c_{A, \infty})$$

$$c_{A, \text{surface}} = c_{A, \infty}$$

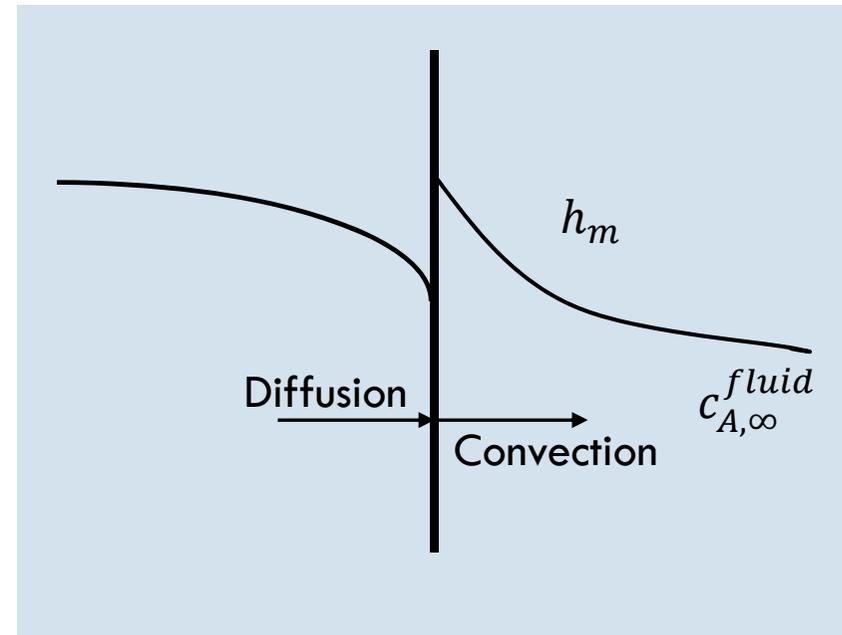


Fig. 7. 대류물질전달 경계조건

### 3. 일반적인 경계조건

#### 3.7. 다양한 좌표계에서 질량확산에 대한 지배 방정식

- Cartesian

$$D_{AB} \left[ \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] + r_A = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$
$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{\rho c_p}$$

- Cylindrical

$$D_{AB} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] + r_A = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$

- Spherical

$$D_{AB} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial c_A}{\partial \theta} \right) \right] + r_A = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{Q}{\rho c_p}$$

## 4. 요약

- 피스의 제1 확산법칙  
 $\frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2C}{dx^2}$
- 대류에서의 확산 flux  
 $J = -D \frac{dC}{dx} + vC$
- 무지저다의 지배방정식  
 $\frac{d^2C}{dx^2} = 0$
- 저다역상에서의 무차원 수  
 $Pe = \frac{vL}{D}$
- 여저다과 무지저다의 비교  
 $Pe \ll 1$  vs  $Pe \gg 1$
- 경계조건에서의 무지저다  
 $C = C_0$  at  $x = 0, L$

## 5. 참고문헌

1. C.-Y. Wang, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4727-4766
2. T. Xu, d. Wu and L. Wu, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 894-915
3. J. R. Varcoe and R.C.T. Slade, *Fuel Cells*, 2005, **5**, 187-200
4. K. K.D, *J. Membr. Sci.*, 2001, **185**, 29-39
5. J. Fang and P. K. Shen, *J. Membr. Sci.*, 2006, **285**, 317-322
6. M. R. Hibbs, C. H. Fujimoto and C. J. Cornelius, *Macromolecules*, 2009, **42**, 8316-8321
7. H. Herman, R. C. T. Slade and j. R. Varcoe, *J. Membr. Sci.*, 2003, **218**, 147-163
8. J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. Lam How Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll and D. C. Apperley, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 2686-2693
9. T. N. Danks, R. C. T. Slade and J. R. Varcoe, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 712-721