Termodynamika

Część 12

Procesy transportu

Janusz Brzychczyk, Instytut Fizyki UJ

Zjawiska transportu

Zjawiska transportu są typowymi procesami nieodwracalnymi zachodzącymi w przyrodzie. Zjawiska te polegają na przenoszeniu (transporcie) energii, materii, pędu lub ładunku elektrycznego w skali makroskopowej.

Przewodnictwo cieplne – polega na przenoszeniu energii w postaci ciepła z obszarów o wyższej temperaturze do obszarów o temperaturze niższej (wyrównywanie się temperatur we wszystkich częściach układu). Zjawisko to opisuje fenomenologiczne prawo Fouriera

$$\vec{J}_Q = -\lambda \, \mathrm{grad}\, T$$

gdzie $\vec{J}_Q$ – jest gęstością strumienia ciepła, czyli ilością ciepła przepływającą przez jednostkę powierzchni w ciągu jednostki czasu, T – temperaturą, λ – współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.

Dyfuzja – polega na transporcie materii (cząsteczek) w kierunku obszaru o mniejszej koncentracji. Gęstość strumienia cząsteczek określa prawo Ficka

$$\vec{J}_D = -D \, \mathrm{grad}\, n$$

gdzie n – jest koncentracją cząsteczek (średnią liczbą cząsteczek w jednostce objętości),
D – współczynnikiem dyfuzji.

Zjawiska transportu

Lepkość płynu (gazu lub cieczy). Jeżeli części danej fazy poruszają się względem siebie, to pojawiają się siły oporu, nazywane siłami lepkości, które starają się zmniejszyć względną prędkość. Powstawanie takich sił w gazach jest wynikiem transportu pędu uporządkowanego ruchu warstw gazu, uwarunkowanego przechodzeniem cząsteczek z warstwy do warstwy. Zjawisko to opisuje prawo Newtona

$$\vec{J}_p = -\eta \, \mathrm{grad}\, u$$

gdzie $\vec{J}_p$ – jest gęstością strumienia pędu uporządkowanego ruchu w kierunku prostopadłym do przepływu gazu, u – prędkością ruchu uporządkowanego, η – współczynnikiem lepkości.

Przewodnictwo elektryczne – polega na przenoszeniu ładunku elektrycznego, czyli dążeniu układu do wyrównania się potencjałów elektrycznych. Opisywane jest przez prawo Ohma

$$\vec{J}_e = \gamma \vec{E} = -\gamma \, \mathrm{grad}\, \varphi$$

gdzie $\vec{J}_e$ – jest gęstością prądu elektrycznego, $\vec{E}$ – natężeniem pola elektrycznego, φ – potencjałem pola elektrycznego, γ – współczynnikiem przewodnictwa elektrycznego.

Zjawiska transportu

Przedstawione równania opisujące zjawiska transportu mają podobną strukturę: gęstość strumienia pewnej wielkości fizycznej jest proporcjonalna do gradientu innej wielkości fizycznej (siły termodynamicznej). W równaniach tych nie występuje czas.

Przebieg procesu transportu w czasie można opisać za pomocą równania różniczkowego z pochodnymi cząstkowymi, opisującego rozchodzenie się (propagację) pewnej wielkości skalarnej $\phi(x, y, z, t)$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = K\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}\right) = K\nabla^2\phi = K\Delta\phi$$

gdzie *K* jest stałą charakteryzującą dany proces.

Dla zagadnień jednowymiarowych równanie to redukuje się do

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = K\,\frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2}$$

Równanie przewodnictwa cieplnego zależne od czasu

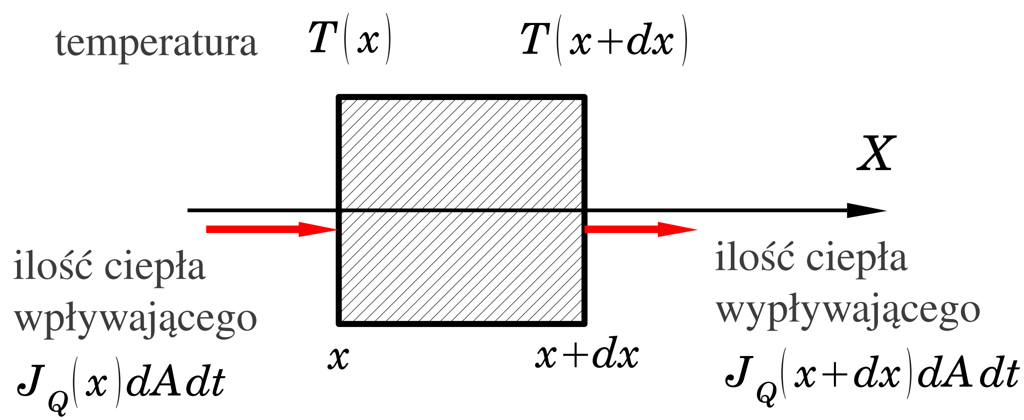
Rozważamy przepływ ciepła w kierunku x przez element objętości ośrodka $dV = dA\,dx$ w czasie dt.
Ośrodek ma gęstość ρ, współczynnik przewodnictwa cieplnego λ, ciepło właściwe c_V.

Ilość ciepła, która pozostała w elemencie

$$\text{đ}Q = J_Q(x)\,dA\,dt - J_Q(x+dx)\,dA\,dt$$

$$\text{đ}Q = -\frac{J_Q(x+dx) - J_Q(x)}{dx}\,dx\,dA\,dt$$

$$\text{đ}Q = -\frac{\partial J_Q(x)}{\partial x}\,dV\,dt$$



Z prawa Fouriera $\quad J_Q(x) = -\lambda \dfrac{\partial T(x)}{\partial x}$

$$\text{đ}Q = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\,dV\,dt$$

Ta ilość ciepła została zużyta na nagrzewanie rozważanego elementu i jest równa zgodnie z I zasadą termodynamiki

$$\text{đ}Q = dU = c_V \rho\,dV\,dT$$

Łącząc obie równości otrzymujemy

$$c_V \rho\,dT = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\,dt$$

czyli

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_V \rho}\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = K\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Uogólniając na trzy wymiary

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) = K\nabla^2 T$$

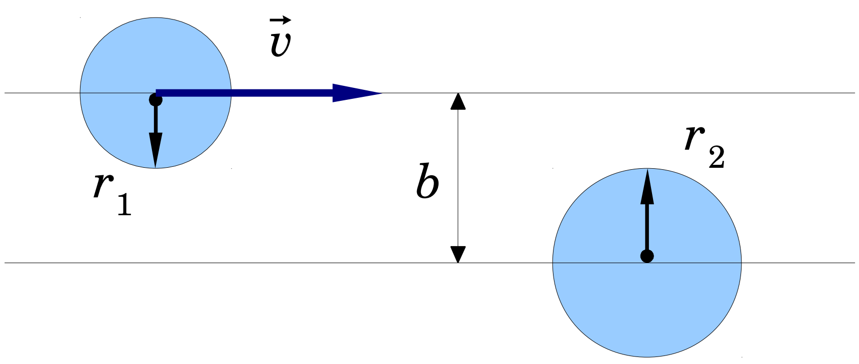
Współczynnik $K = \lambda / c_V \rho$ bywa nazywany współczynnikiem przewodnictwa temperatury.

Procesy transportu w gazach

Przekrój czynny

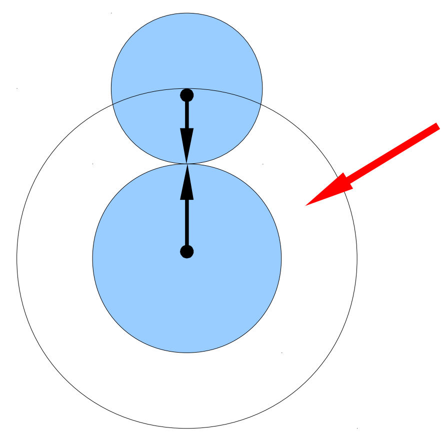
Rozważamy zderzenie dwóch cząsteczek gazu. Jedną z nich traktujemy jako pocisk, drugą jako tarczę. Tarczy przypisujemy pewną powierzchnię ustawioną prostopadle do kierunku ruchu pocisku o rozmiarach takich, że jeżeli środek masy pocisku trafi w tę powierzchnię to dochodzi do zderzenia. Pole takiej (maksymalnej) powierzchni nazywamy przekrojem czynnym na zderzenie i oznaczamy przez σ.

Model sztywnych kul



Zderzenie nastąpi jeśli parametr zderzenia

$$b < r_1 + r_2$$



Przekrój czynny

$$\sigma = \pi \left(r_1 + r_2 \right)^2$$

Jeżeli jednakowe cząsteczki

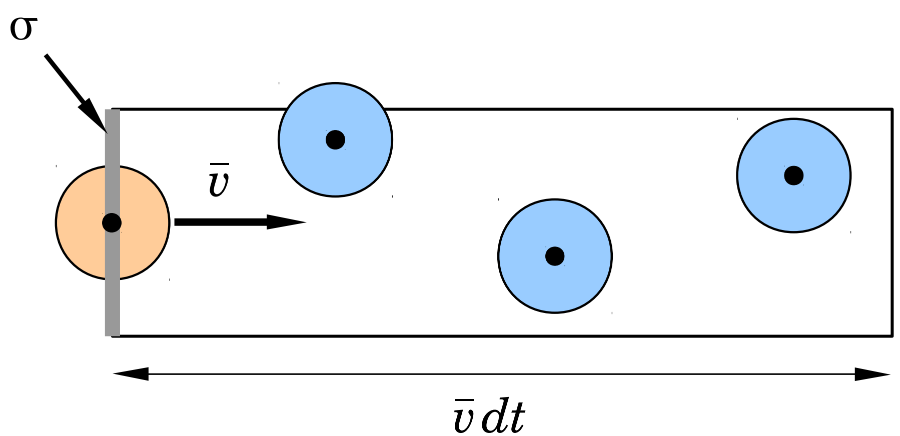
$$r_1 = r_2 = d/2$$

to

$$\sigma = \pi d^2$$

Średnia droga swobodna

Tarczka o powierzchni równej przekrojowi czynnemu na zderzenie, związana z wybraną cząsteczką, „wymiata” w czasie *dt* walec o objętości $\sigma\bar{v}dt$. Średnia liczba zderzeń wybranej cząsteczki w tym czasie jest równa średniej liczbie cząsteczek w objętości walca czyli $n\sigma\bar{v}dt$, gdzie n jest średnią liczbą cząsteczek w jednostce objętości.



Średnią drogę swobodną l otrzymamy dzieląc drogę przebytą przez cząsteczkę w czasie *dt* przez liczbę zderzeń w tym czasie

$$l = \frac{\bar{v}dt}{n\sigma\bar{v}dt} = \frac{1}{n\sigma}$$

Wzór ten został wyprowadzony przy założeniu, że inne cząsteczki są nieruchome. Uwzględnienie ruchu innych cząsteczek o maxwellowskim rozkładzie prędkości daje wynik

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

Można pokazać też, że średnia odległość od płaszczyzny X-Y do miejsc, w których cząsteczki miały ostatnie zderzenie przed przejściem przez tę powierzchnię wynosi

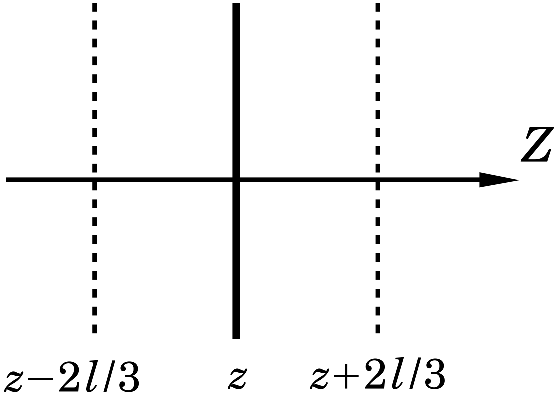
$$\bar{z} = \frac{2}{3}l$$

Ogólne równanie transportu

Niech G oznacza wielkość, która charakteryzuje pewną własność na poziomie cząsteczkowym. Może nią być energia, pęd, ładunek elektryczny, koncentracja itd. Wielkość G odnosi się do pojedynczej cząsteczki gazu. Przy niezerowym gradiencie G następuje przenoszenie (transport) wielkości G w kierunku jej malenia.

Zakładamy, że oś Z jest skierowana wzdłuż gradientu G. Rozważamy transport G przez jednostkową powierzchnię prostopadłą do osi Z w punkcie z

$$G\left(z \pm \frac{2}{3}\,l\right) = G(z) \pm \frac{2}{3}\,l\,\frac{\partial G(z)}{\partial z}$$



Ponieważ gęstość strumienia cząsteczek w kierunku osi Z wynosi $n\bar{v}/4$ (obliczyliśmy ją przy omawianiu efuzji), zatem gęstość strumienia G w kierunku dodatnich wartości osi Z wynosi

$$J_G^{(+)} = \frac{1}{4} n\bar{v}\left[G(z) - \frac{2}{3}\,l\,\frac{\partial G(z)}{\partial z}\right]$$

a w kierunku ujemnych wartości

$$J_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n\bar{v}\left[G(z) + \frac{2}{3}\,l\,\frac{\partial G(z)}{\partial z}\right]$$

Całkowita gęstość strumienia

$$\boxed{J_G = J_G^{(+)} + J_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n\bar{v}\,l\,\frac{\partial G}{\partial z}}$$

Podstawowe równanie transportu

Przewodnictwo cieplne

Wielkość G jest średnią energią ruchu cieplnego przypadającą na jedną cząsteczkę. Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{C_V}{N_A} T = c_V T$$

gdzie C_V oznacza molowe ciepło właściwe przy stałej objętości, N_A stałą Avogadra, c_V pojemność cieplną jednej cząsteczki.

Z ogólnego równania transportu otrzymujemy gęstość strumienia ciepła (ilość ciepła przepływającego przez powierzchnię jednostkową w ciągu jednostki czasu)

$$\boxed{J_Q = -\frac{1}{3} n \bar{v} \, l \, c_V \frac{\partial T}{\partial z} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}}$$

Prawo Fouriera

gdzie

$$\lambda = \frac{1}{3} n \bar{v} \, l \, c_V$$

jest współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.

Współczynnik przewodnictwa cieplnego gazów

Podstawiając do otrzymanego wzoru

$$\lambda = \frac{1}{3} n \bar{v} \, l \, c_V$$

wyrażenia na średnią wartość modułu prędkości i średnią drogę swobodną cząsteczek gazu otrzymujemy

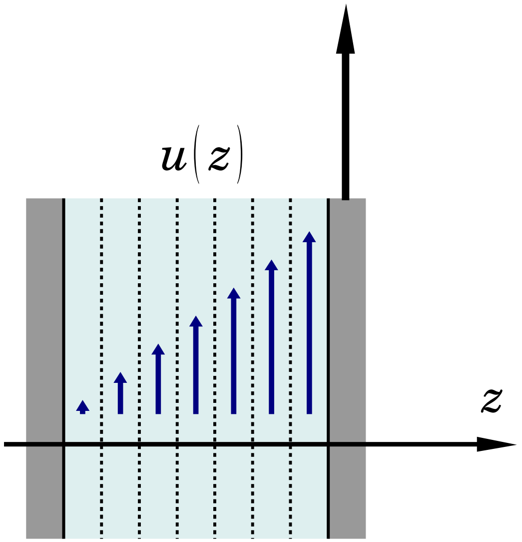
$$\lambda = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{c_V}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Przy ustalonej temperaturze współczynnik przewodnictwa cieplnego nie zależy od ciśnienia (gęstości) gazu. Rośnie on z temperaturą nieco szybciej niż $\sqrt{T}$, ponieważ ze wzrostem temperatury przekrój czynny σ nieco maleje. Lekkie gazy mają znacznie większe przewodnictwo cieplne niż ciężkie (mniejsze *m* oraz σ).
Dla przykładu, w warunkach normalnych wodór ma $\lambda = 0.176\ \mathrm{W/m{\cdot}K}$, a tlen $\lambda = 0.024\ \mathrm{W/m{\cdot}K}$.

Przedstawiony wyżej opis stosuje się do gazów, dla których średnia droga swobodna jest dużo większa od średnicy cząsteczek i jednocześnie znacznie mniejsza od odległości między ścianami zbiornika.
W szczególności, otrzymane wzory nie stosują się bardzo rozrzedzonych gazów (próżni).

Lepkość gazu

W wyniku ruchu cieplnego cząsteczki gazu przechodzą z warstwy do warstwy, niosąc pęd *mu* uporządkowanego (kolektywnego) ruchu. W wyniku tej wymiany pęd uporządkowanego ruchu szybszej warstwy maleje, a wolniejszej rośnie. Inaczej mówiąc, warstwa poruszająca się szybciej jest hamowana, a poruszająca wolniej przyspieszana. Działa zatem siła wewnętrznego tarcia między warstwami gazu, które mają różne prędkości. Siła tarcia τ, odniesiona do jednostki powierzchni, jest równa strumieniowi pędu uporządkowanego ruchu w kierunku prostopadłym do przepływu gazu. W tym procesie



$$G = mu$$

$$\boxed{J_p = -\frac{1}{3} n\bar{v}\, l\, m \frac{\partial u}{\partial z} = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} = \tau}$$

Prawo Newtona

gdzie

$$\eta = \frac{1}{3} n\bar{v}\, l\, m = \frac{1}{3}\rho \bar{v}\, l = \frac{2}{3\sqrt{\pi}\,\sigma}\sqrt{mkT}$$

(J. Maxwell, 1860)

jest współczynnikiem lepkości (dynamiczną lepkością gazu). Jednostką lepkości jest [Pa·s]. Współczynnik lepkości gazów w temperaturze 20 ^{o}C jest rzędu 10^{-5} Pa·s.

Lepkość gazu (siła tarcia) nie zależy od gęstości (ciśnienia) gazu !

Samodyfuzja

Rozważamy sytuację, w której cząsteczki gazu równomiernie zapełniają objętość. Wszystkie cząsteczki są jednakowe ze względu na swoje parametry mechaniczne i dynamiczne, ale mogą się różnić pewną cechą, która nie wpływa na ich ruch i wzajemne oddziaływanie. Część cząsteczek, które nazwiemy oznaczonymi, odróżnia się od pozostałych. Na przykład, mogą to być cząsteczki zbudowane z jąder radioaktywnych.
W stanie równowagi cząsteczki oznaczone, jak również pozostałe cząsteczki, równomiernie wypełniają całą przestrzeń. Jeżeli rozkład koncentracji cząsteczek oznaczonych nie jest jednorodny, to w wyniku zderzeń pojawia się tendencja do wyrównywania koncentracji.
Załóżmy, że koncentracja cząsteczek oznaczonych n_1 zależy od położenia tak, że $n_1 = n_1(z)$.
Wielkością przenoszoną G, odniesioną do jednej cząsteczki, jest

$$G = n_1 / n_0$$

gdzie n_0 oznacza koncentrację w stanie równowagi.
Równanie transportu przyjmuje zatem postać

$$\boxed{J_D = -\frac{1}{3} n_0 \bar{v}\, l \, \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{n_1}{n_0}\right) = -D\,\frac{\partial n_1}{\partial z}}$$

Prawo Ficka

gdzie

$$D = \frac{1}{3} \bar{v}\, l = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

jest współczynnikiem dyfuzji. Ponieważ przy stałej temperaturze średnia koncentracja cząsteczek n jest proporcjonalna do ciśnienia p, to współczynnik $D \sim 1/p$. Przy stałym ciśnieniu $n \sim 1/T$, a zatem $D \sim T^{3/2}$.

Związki pomiędzy współczynnikami równań transportu

Związek pomiędzy współczynnikiem przewodnictwa cieplnego i współczynnikiem lepkości

$$\lambda = \frac{c_V}{m}\,\eta$$

Wartości tych współczynników rosną z temperaturą nieco szybciej niż $T^{1/2}$ i nie zależą od gęstości (ciśnienia) gazu.

Związki ze współczynnikiem dyfuzji

$$D = \frac{1}{\rho}\,\eta = \frac{m}{c_V\,\rho}\,\lambda$$

Istnienie związków między współczynnikami procesów transportu wynika z jednakowej natury fizycznej tych zjawisk oraz z tego, że wszystkie te zjawiska opisywane są równaniami tego samego typu.