a9. Równania dyfuzji

9.1. Prawo zachowania masy cd.

Równanie dyfuzji jest prostą konsekwencją prawa zachowania masy, a właściwie to jest to prawo zachowania masy zapisane dla procesu dyfuzji i uwzględniające równania konstytutywne na strumień dyfuzyjny. Zacznijmy od prawa zachowania masy w postaci różniczkowej:

$$\nabla \cdot (\rho_i \vec{u_i}) + \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = r_i \tag{9.1}$$

W zadaniu 2.6. wprowadziliśmy po raz pierwszy ideę superpozycji prędkości masy. Zapiszmy ją teraz w sposób bardziej formalny. Strumień masy $\boldsymbol{J}_i$ w układzie wieloskładnikowym przybierze dla i-tego składnika następującą postać:

$$\vec{J_i} = \rho_i \vec{u_i} = \rho_i \vec{u}_i^{diff} + \rho_i \vec{u}^{drift} \tag{9.2}$$

Gdzie: $\vec{u}_i^{diff}$ - prędkość masy wynikająca z procesu dyfuzji

$\vec{u}^{drift}$ - prędkość masy wynikająca z innych procesów, np. adwekcji, naprężeń itd.

Wstawiając (9.2) do (9.1) otrzymamy:

$$\nabla \cdot (\rho_i \vec{u}_i^{diff} + \rho_i \vec{u}^{drift}) + \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = r_i \tag{9.3}$$

Po rozdzieleniu poszczególnych członów otrzymamy najbardziej ogólną postać prawa zachowania masy spośród dotychczas poznanych:

$$\overbrace{\frac{\partial \rho_i}{\partial t}}^{\text{człon akumulacyjny}} + \underbrace{\nabla \cdot \rho_i \vec{u}_i^{diff}}_{\text{człon dyfuzyjny}} + \overbrace{\nabla \cdot \rho_i \vec{u}^{drift}}^{\text{człon adwekcyjny}} = \underbrace{r_i}_{\text{człon źródłowy}} \tag{9.4}$$

9.2. II prawo Ficka

Sformułujmy teraz równanie dyfuzji dla najbardziej podstawowego układu. Przyjmijmy następujące założenia:

- $\vec{u}^{drift} = 0 - brak\ adwekcji\ jakiegokolwiek\ pochodzenia$
- $r_i = 0 - brak\ produkcji/zaniku\ składnika\ w\ układzie$
- $\vec{u}_i^{diff} = -D_i \frac{1}{\rho_i} \nabla \rho_i \quad \Longrightarrow \quad J_i^{diff} = \rho_i \vec{u}_i^{diff} \quad \Longrightarrow \quad J_i^{diff} = -D_i \nabla \rho_i \quad I\ prawo\ Ficka$
- $D_i = const$

Uwzględnienie tych założeń w równaniu (9.4) prowadzi do otrzymania równania:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot D_i \nabla \rho_i \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_i \Delta \rho_i \tag{9.5}$$

znanego jako drugie prawo Ficka.

Jak pamiętamy z poprzednich zajęć, równania transportowe wykazują znaczącą analogię między sobą. Występuje ona także dla tego przypadku:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \Delta T \tag{9.6}$$

Powyższe równanie opisuje przepływ ciepła. Jest ono dokładną analogią drugiego prawa Ficka, co niekiedy wykorzystuje się w modelowaniu procesów.

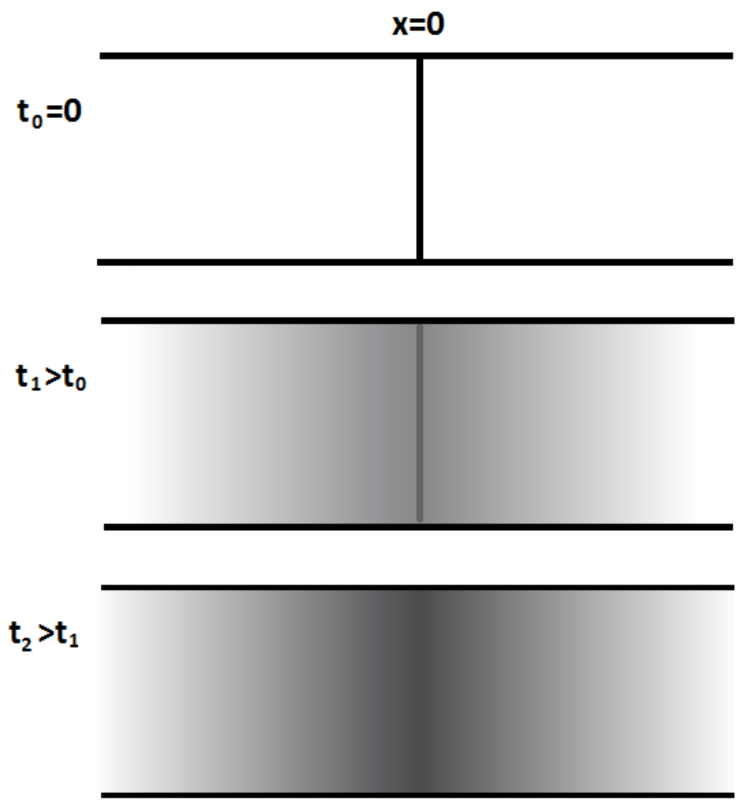
Pomimo pozornej prostoty równania (9.5), jego analityczne rozwiązanie możliwe jest tylko dla pewnych szczególnych przypadków. Sposób rozwiązania zależy min. od przyjętych warunków brzegowych i początkowych, które są podstawowym warunkiem otrzymania całki ogólnej równania różniczkowego. Do najczęściej spotykanych rodzajów warunków brzegowych należą:

- **Warunki brzegowe Neumanna (WBN) -** określają wartość pochodnej funkcji na granicach dziedziny funkcji. W przypadkach rozważanych przez nas, określać będą strumienie płynące przez brzegi układu (co wynika z faktu, iż $J \sim \frac{\partial c}{\partial x}$) . W przypadku układu zamkniętego, dla którego strumienie przez brzegi układu wynoszą zero (***J***=*0),* mówimy o **jednorodnych warunkach brzegowych Neumanna**.
- **Warunki brzegowe Dirichleta (WBD) -** określają wartość funkcji na granicach dziedziny funkcji. W przypadkach rozważanych przez nas, określać będą wartość stężenia (temperatury) na brzegach układu.

Poniżej zaprezentowane zostało rozwiązanie równania (9.5) przy założeniu punktowego źródła masy (przypadek jednowymiarowy) i układu pół-nieskończonego. Tutaj mała uwaga - rozwiązanie to jest prezentowane tylko w celach poglądowych, tego typu przypadki nie będą rozpatrywane podczas zajęć. **Natomiast bardzo istotne dla naszych zajęć będą wnioski płynące z rozwiązania (pogrubiony tekst na końcu przykładu).**

Przykład 9.1.

Oblicz c=c(t) dla masy rozchodzącej się w układzie pół-nieskończonym z punktu położonego w punkcie x=0. Zakładamy zerowy człon źródłowy, dyfuzja substancji (ilość = *M*) zachodzi w obu możliwych kierunkach: $0< x <\infty$ oraz $-\infty< x<0$.



Rys.9.1.Schematyczne przedstawienie zagadnienia

Rozwiązanie:

- Rozwiązywane równanie:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{9.7}$$

- Warunki początkowe

$$dla\ t = 0, c(x,0) = 0\ \ dla\ każdego\ x \neq 0 \tag{9.8}$$

- Warunki brzegowe

$$c(\pm\infty, t) = 0 \tag{9.9}$$

Warunki brzegowe w tym wypadku mówią nam, że ze względu na nieskończoność układu dyfundująca masa nigdy nie dojdzie do jego brzegów.

Na podstawie założeń:

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(x,t) = M$$

Do rozwiązania równania wykorzystamy metodę transformaty Laplace'a. Transformata Laplace'a funkcji f(t) dana jest równaniem:

$$\mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st}dt = \overline{f(s)}$$

Po zastosowaniu transformaty dla obu stron równania (9.7):

$$prawa\ strona: \mathcal{L}[f(t)] = D\int_0^{\infty} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}e^{-st}dt = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int_0^{\infty} ce^{-st}dt = D\frac{d^2\bar{C}}{dx^2}$$

Gdzie:

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} ce^{-st}dt$$

Dla lewej strony:

$$lewa\ strona: \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} \frac{\partial c}{\partial t}e^{-st}dt = ce^{-st}|_0^{\infty} - s\int_0^{\infty} -ce^{-st}dt = -\,c(x,0) + s\bar{C}$$

Po połączeniu obu równań:

$$\frac{s}{D}\bar{C}(x,s) - \frac{d^2\bar{C}(x,s)}{dx^2} = \frac{c(x,0)}{D}$$

Na podstawie warunku początkowego równanie to redukuje się do postaci:

$$\frac{s}{D}\bar{C}(x,s) - \frac{d^2\bar{C}(x,s)}{dx^2} = 0$$

Rozwiązaniem powyższego równania jest funkcja postaci:

$$\bar{C} = Ae^{x\sqrt{s/D}} + Be^{-x\sqrt{s/D}}$$

Separujemy rozwiązanie na dwa przypadki: masa poruszająca się w lewą stronę w stosunku do źródła (x<0) i masa poruszająca się w prawą stronę (x>0). W celu spełnienia warunków brzegowych, zakładamy:

- $Dla\ lewej\ strony: \bar{C} = Be^{-x\sqrt{s/D}}\ oraz\ A = 0$
- $Dla\ prawej\ strony: \bar{C} = Ae^{x\sqrt{s/D}}\ oraz\ B = 0$

Ponieważ masa rozchodzi się symetrycznie, możemy zapisać:

$$\int_0^\infty c(x,t)dx = \frac{M}{2}$$

Po zastosowaniu transformaty Laplace'a dla obu stron równania (1.15):

$$\int_0^\infty \bar{C}(x,s)dx = \frac{M}{2s}$$

Po podstawieniu naszych założeń:

$$\int_0^\infty Be^{-x\sqrt{s/D}}\,dx = \frac{M}{2s}$$

w rezultacie:

$$B = \frac{M}{2\sqrt{sD}}$$

W efekcie otrzymujemy wyrażenie:

$$\bar{C}(x,s) = \frac{M}{2\sqrt{sD}}e^{-x\sqrt{s/D}} = \frac{M}{2\sqrt{D}}\frac{e^{-\left(\frac{x}{\sqrt{D}}\right)\sqrt{s}}}{\sqrt{s}}$$

W celu uzyskania ostatecznego wyniku, konieczne jest zastosowanie do równania transformaty odwrotnej:

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{C}(x,s)] = c(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{D}}\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{e^{-\left(\frac{x}{\sqrt{D}}\right)\sqrt{s}}}{\sqrt{s}}\right]$$

Dla tego typu równania:

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{e^{-a\sqrt{s}}}{\sqrt{s}}\right] = \frac{M}{\sqrt{\pi t}}e^{-x^2/4t}$$

Ostatecznie:

$$\boldsymbol{c(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{D\pi t}}e^{-x^2/4Dt}} \tag{9.10}$$

Można zauważyć, iż równanie (9.10) ma postać analogiczną do rozkładu normalnego:

$$\boldsymbol{N(\mu,\sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}} \tag{9.11}$$

Widzimy teraz, że rozwiązaniem naszego równania jest krzywa dzwonowa (rozkład Gaussa), o średniej μ = 0 oraz wariancji σ^2=2Dt. Zatem wartość odchylenia standardowego wyniesie:

$$\boldsymbol{\sigma = \sqrt{2Dt}} \tag{9.12}$$

Zgodnie z teorią opisującą rozkład Gaussa możemy stwierdzić, iż równanie (9.12) jest równoważne stwierdzeniu, że po czasie t, około 68% masy poruszającej się w daną stronę, znajdzie się pomiędzy położeniem początkowym $x = 0$, a płaszczyzną oddaloną od tego punktu o $d = \sqrt{2Dt}$. Wielkość tą będziemy nazywać głębokością wnikania.

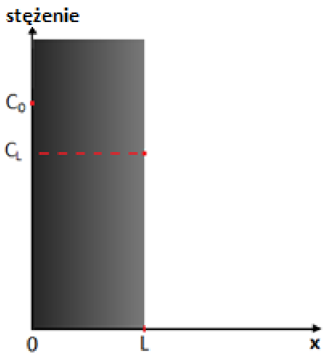
9.3. Rozwiązania stacjonarne

Podczas naszych zajęć skupimy się głównie na rozwiązaniach problemów stacjonarnych, które nie wymagają tak zaawansowanego aparatu matematycznego. Dla stanu ustalonego, lewa strona równania (9.5) ulega wyzerowaniu, redukując nam zagadnienie do prostego równania różniczkowego jednorodnego.

Przykład 9.2.

Rozważmy układ w stanie stacjonarnym. Oblicz rozkład stężenia w próbce o długości L, przyjmując warunki brzegowe Dirichleta o postaci:

$$\begin{cases} c(0,t) = c_0 \\ c(L,t) = c_L \end{cases}$$



Rozwiązanie

Naszym wyjściowym równaniem jest (9.7):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

Ponieważ układ jest stacjonarny:

$$0 = D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} \quad \Longrightarrow \quad 0 = \frac{d^2 c_i}{dx^2}$$

Pierwsza całka:

$$\int \frac{d^2 c_i}{dx^2} dx = \int 0 = k_1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c}{\partial x} = k_1$$

Druga całka:

$$\int \frac{\partial c}{\partial x} dx = \int k_1 \, dx = k_1 x + k_2 \quad \Rightarrow \quad c(x) = k_1 x + k_2$$

Aby określić wielkość otrzymanych stałych całkowania musimy wykorzystać warunki brzegowe:

$$c(x=0) = c_0 \quad \Rightarrow \quad c_0 = k_1 \cdot 0 + k_2 \quad \Rightarrow \quad c_0 = k_2$$

Z drugiego warunku brzegowego otrzymujemy:

$$c(L) = c_L \quad \Rightarrow \quad c_L = k_1 \cdot L + c_0 \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{c_L - c_0}{L}$$

Ostatecznie:

$$c(x) = \frac{c_L - c_0}{L} x + c_0$$

Jak łatwo można się domyślić patrząc na założenia przyjęte przy jego formułowaniu, drugie prawo Ficka nie jest jedyną postacią równania dyfuzji. Na podstawie równań (9.1) i (9.2) możemy zapisać, że w ogólnym przypadku równanie to wygląda następująco:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_i = -\nabla \cdot \left(\vec{J}_i^{diff} + \vec{J}_i^{adv}\right) \tag{9.13}$$

Dotychczas stosowaliśmy jako równanie konstytutywne na strumień dyfuzyjny, pierwsze prawo Ficka. Zobaczmy jak będzie ono wyglądało dla strumieni sformułowanych w inny sposób.

Przykład 9.3.

Zapisz równanie dyfuzji dla strumienia:

a) Nernsta-Plancka

b) Onsagera

Rozwiązanie

a) Strumień Nernsta-Plancka:

$$\vec{J}_i^{diff} = -B_i c_i \mu_i$$

Zakładając dyfuzję bez adwekcji oraz, że B_i=*const*:

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^{diff}$$

otrzymujemy z (9.13):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = B_i \nabla \cdot (c_i \nabla \mu_i)$$

b) Strumień Onsagera:

$$\vec{J}_i^{diff} = \sum L_{ij} \vec{X}_i$$

ponieważ L_{ij} zależą tylko od temperatury i ciśnienia:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\sum L_{ij} \nabla \cdot \vec{X}_i$$