

8. Równania konstytutywne

8.1. Strumienie w zjawiskach transportowych

Podczas poprzednich zajęć wprowadziliśmy pojęcie strumienia masy \mathbf{J} . W większości zjawisk transportowych występuje analogiczna wielkość fizyczna. Przykładowo rozważmy transport ciepła opisywany przez prawo Fouriera:

$$\vec{Q} = -k\nabla T \quad (8.1)$$

Gdzie: \mathbf{Q} – strumień ciepła $\left[\frac{J}{m^2s}\right] = \left[\frac{W}{m^2}\right]$

k – przewodność cieplna $\left[\frac{W}{mK}\right]$

∇T – gradient temperatury $\left[\frac{K}{m}\right]$

Podobnie w przypadku transportu ładunku elektrycznego, opisywanego przez prawo Ohma:

$$\vec{j} = -\sigma\nabla\phi \quad (8.2)$$

Gdzie: \mathbf{j} – gęstość prądu $\left[\frac{C}{m^2s}\right] = \left[\frac{A}{m^2}\right]$

σ – przewodnictwo elektryczne $\left[\frac{1}{\Omega m}\right]$

$\nabla\phi$ – gradient potencjału elektrycznego $\left[\frac{V}{m}\right]$

Zwróćmy uwagę na podobieństwa pomiędzy tymi równaniami. We wszystkich przypadkach, strumień ma wymiar jednostki przenoszonej wielkości fizycznej (masa - kg **lub** mol, ciepło - J, ładunek - C) na jednostkę powierzchni w jednostkowym czasie. Oprócz tego możemy zauważyć, że zarówno w równaniu (8.1) jak i (8.2), strumień jest proporcjonalny do ujemnego gradientu danej wielkości fizycznej (jest to logiczne - np. ciepło zawsze płynie z miejsca cieplejszego do chłodniejszego). Możemy się zatem spodziewać podobnej zależności w przypadku transportu masy.

Wprowadźmy teraz pojęcie **dyfuzji**. Formalnie, dyfuzję definiujemy jako nieodwracalny proces, podczas którego energia ulega dyssypacji a entropia układu rośnie. Bardziej "opisowa" definicja dyfuzji mówi nam, że jest to zjawisko transportu masy podczas którego zachodzi transport i mieszanie masy nie wymagające makroskopowego ruchu ośrodka w którym ten proces następuje.

Powróćmy do strumienia masy. Gdy jej przepływ wynika z procesów dyfuzyjnych, mówimy o **strumieniu dyfuzyjnym**, wynikającym z gradientu potencjału chemicznego rozpatrywanego składnika (przy założeniu pewnych dość daleko idących uproszczeń można mówić o gradiencie stężenia danego składnika). Potencjałem chemicznym nazywamy funkcję stanu o wymiarze energii potencjalnej. Jej wartość jest równa przyrostowi funkcji stanu U , F , H , G wynikającemu z dodania jednego mola danego składnika (przy czym ilość pozostałych składników w układzie pozostaje stała):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p,N_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_{i\neq j}} \quad (8.3)$$

W tym miejscu musimy podkreślić jedną istotną rzecz - wszystkie równania na strumień dyfuzyjny są **równaniami konstytutywnymi** - opisują reakcję układu na dany bodziec (np. zmianę potencjału chemicznego), natomiast nie zostały one wyprowadzone z najbardziej podstawowych zasad termodynamiki.

8.2. Podstawowe wyrażenie konstytutywne na strumień dyfuzyjny

Pierwszym i najbardziej podstawowym równaniem na strumień dyfuzyjny jest strumień opisywany przez **pierwsze prawo Ficka**:

$$J_i^{diff} = -D_i \nabla c_i \quad (8.4)$$

Gdzie: J_i^{diff} – strumień dyfuzyjny i-tego składnika $\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$

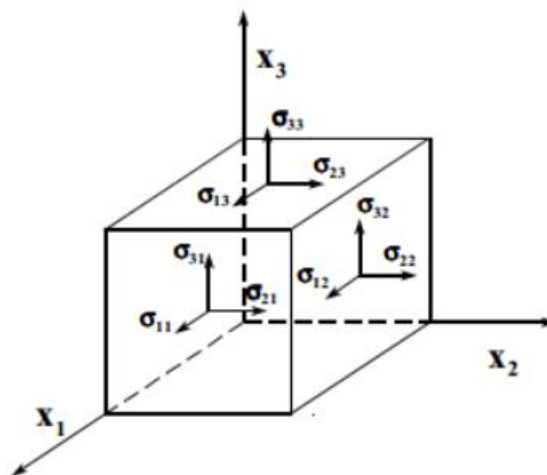
D_i – współczynnik dyfuzji i-tego składnika $\left[\frac{m^2}{s}\right]$

∇c_i – gradient stężenia i-tego składnika $\left[\frac{mol}{m^4}\right]$

Jeśli porównamy teraz równanie (8.4) do równań (8.1) i (8.2), to zauważymy pełną analogię pomiędzy nimi.

Skupmy się na moment na współczynniku dyfuzji. Jego zdefiniowanie wbrew pozorom nie jest łatwe. Podczas naszych zajęć będziemy go przeważnie traktować jako stałą skalarną, jednak od strony fizycznej interpretacji jest on tak naprawdę tensorową wielkością statystyczną opisującą prawdopodobieństwo przeskoku atomów w danym kierunku. **(Dalszy fragment nie jest obowiązkowy).**

Aby zrozumieć co to tak naprawdę oznacza, zacznijmy od wyjaśnienia czym jest tensor (w tym przypadku tensor II rzędu), a właściwie to w jaki sposób go sformułować. Wykorzystamy w tym celu tensor naprężenia σ , który jest chyba najczęściej spotykanym tensorem w zastosowaniach inżynierskich. Zdefiniujmy mały sześcian materiału:

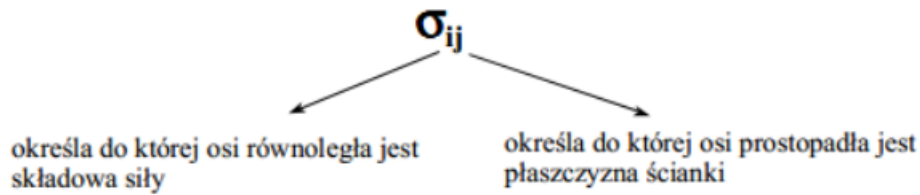


Rys.8.1. Sześcian materiału z zaznaczonymi składowymi tensora naprężeń.

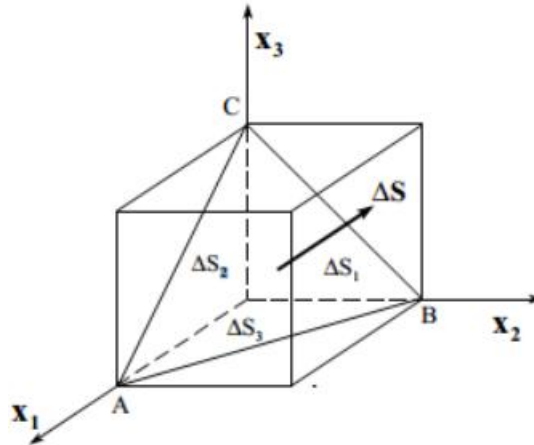
Przedstawione na rysunku wielkości σ_{ij} są składowymi tensora naprężenia. Naprężenie definiujemy poprzez równanie:

$$[F] = [\sigma][\Delta S] \quad (8.5)$$

Czyli wektor siły równy jest iloczynowi tensora naprężeń i wektora opisującego powierzchnię. Zanim pokażemy przykład ilustrujący tę zależność, omówmy jeszcze indeksowanie składowych tensora naprężeń. Przyjmujemy zasadę:



Spróbujmy teraz znaleźć siłę działającą na powierzchnię ABC z poniższego rysunku. Powierzchnię tą opisujemy poprzez wektor normalny do tej powierzchni ΔS , którego wartość równa się polu tej powierzchni. Składowymi tego wektora są rzuty powierzchni ABC na osie układu, czyli ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 .



Rys.8.2. Powierzchnia ΔS i jej rzuty.

Równanie (8.5) w postaci macierzowej wygląda następująco:

$$\begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta S_1 \\ \Delta S_2 \\ \Delta S_3 \end{pmatrix} \quad (8.6)$$

Oznacza to, że np. składowa siły działająca w kierunku x_2 ma postać:

$$F_2 = \sigma_{21}\Delta S_1 + \sigma_{22}\Delta S_2 + \sigma_{23}\Delta S_3 \quad (8.7)$$

Teraz, gdy z grubsza wyjaśniliśmy czym jest tensor (zainteresowanych odsyłam do wykładu prof. Wierzbnowskiego, na których bazowałem [1]), możemy skupić się na tensorze współczynników dyfuzji. Dla podstawowego przypadku kiedy współczynnik dyfuzji nie zależy od kierunku dyfuzji, możemy zapisać:

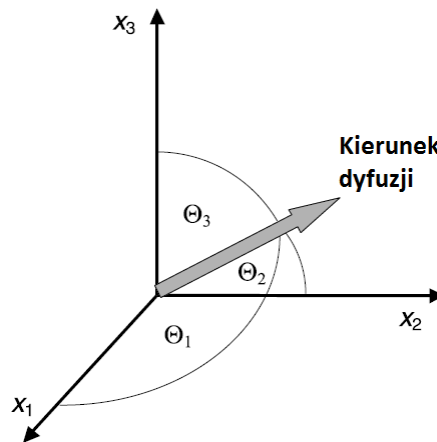
$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D & 0 & 0 \\ 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & D \end{pmatrix} \quad (8.8)$$

Czyli tak naprawdę współczynnik dyfuzji możemy opisać jedną wartością skalarną D . W wielu przypadkach jednak, współczynnik dyfuzji zależy od kierunku jej zachodzenia. Wynika to przede wszystkim ze struktury krystalograficznej materiału, przykładowo dla układu ortorombowego w którym długości boków komórki elementarnej różnią się między sobą ($a \neq b \neq c$) możemy zapisać:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix} \quad (8.9)$$

przy czym $D_1 \neq D_2 \neq D_3$

Dla innych typów struktury tensor ten może mieć różną postać, jedna zawsze będzie on symetryczny względem przekątnej. W przypadku gdy rozważamy dyfuzję w kierunku który nie jest równoległy do żadnej z osi, wartość efektywnego współczynnika dyfuzji możemy obliczyć na podstawie równania (8.10):



Rys.8.8. Kierunek dyfuzji w układzie osi głównych.

$$D(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = (\cos \theta_1)^2 D_1 + (\cos \theta_2)^2 D_2 + (\cos \theta_3)^2 D_3 \quad (8.10)$$

(Od tego momentu materiał znów obowiązuje) Inną ważną właściwością współczynnika dyfuzji, jest jego zależność od temperatury w której proces zachodzi. W większości przypadków zależność tą możemy opisać równaniem Arrheniusa:

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (8.11)$$

Gdzie: D^0 - czynnik przedeksponencjalny (współczynnik dyfuzji przy $T \rightarrow \infty$)

ΔH - energia aktywacji

k_B - stała Boltzmanna

Jak już wspomnieliśmy, użycie gradientu stężenia jest znaczącym uproszczeniem i jest ono prawdziwe tylko przy założeniu idealnych roztworów (czyli o jednostkowych współczynnikach aktywności) i stałej temperatury procesu. W bardziej ogólnych przypadkach wykorzystujemy wyrażenie na **strumień Nernsta-Plancka**:

$$J_i^{diff} = B_i c_i \vec{F}_i \quad (8.12)$$

Gdzie: B_i – ruchliwość atomu i-tego składnika $\left[\frac{m}{s \cdot N}\right]$

\vec{F}_i – siła działająca na atomy i-tego składnika $[N]$

przy czym siła jest ujemnym gradientem potencjału chemicznego:

$$\vec{F}_i = -\nabla \mu_i \quad (8.13)$$

Ruchliwość atomów możemy bezpośrednio powiązać ze współczynnikiem dyfuzji, poprzez zależność Nernsta-Einsteina:

$$B_i = \frac{D_i}{kT} \quad (8.14)$$

Do tego momentu omawialiśmy przypadek "czystej" dyfuzji, czyli działaliśmy tylko na potencjale chemicznym. Zastanówmy się jednak co by było gdyby dyfuzja przebiegała w polu elektrycznym, a dyfundujące cząstki obdarzone były ładunkiem. Oczywiście jest, że na transport jonów (obdarzonych zarówno ładunkiem jak i masą) oprócz gradientu potencjału chemicznego, będzie wpływało natężenie pola elektrycznego w którym proces przebiega (przy czym natężenie pola jest proporcjonalne do gradientu potencjału elektrycznego tego pola). Podobne rozważania możemy przeprowadzić również dla procesów o zupełnie innej naturze, np. dla dyfuzji w polu naprężeń mechanicznych. Aby opisać takie procesy wykorzystujemy **ogólne wyrażenie na strumień Nernsta-Plancka**:

$$J_i^{diff} = B_i c_i \sum_{j=1} \vec{F}_j \quad (8.15)$$

Gdzie: $\sum_{j=1} \vec{F}_j$ – suma wszystkich sił działających na atomy i-tego składnika

Sumę sił możemy rozpisać jako:

$$\sum_{j=1} \vec{F}_j = -\nabla(\mu_i^{chem} + \mu_i^{mech} + \mu_i^{elec} + \dots) = -\nabla\mu_i^{diff} \quad (8.16)$$

Gdzie: μ_i^{chem} – potencjał chemiczny i-tego składnika

μ_i^{mech} – potencjał mechaniczny i-tego składnika

μ_i^{elec} – potencjał elektryczny i-tego składnika

μ_i^{diff} – potencjał dyfuzyjny i-tego składnika

Pojawiającą się tutaj wielkość - potencjał dyfuzyjny, można spotkać w literaturze, np. w książce "Kinetics of materials" Roberta Baluffiego. Jest ona jednak nie do końca zdefiniowana, bowiem składniki sumujące się na potencjał dyfuzyjny zależą ściśle od układu który rozważamy (np. tam gdzie nie ma pola i ładunków, nie rozważamy potencjału elektrycznego itp.). Ogólnie możemy przyjąć, że jest to suma wszystkich potencjałów wpływających na transport masy.

8.8. Termodynamika procesów nieodwracalnych Larsa Onsagera

Ostatnim rozważanym przez nas wyrażeniem na strumień dyfuzyjny będzie równanie oparte na teorii procesów nieodwracalnych, zaproponowanej przez Larsa Onsagera w 1931 roku. Teoria ta opiera się na następujących założeniach:

- Każdy strumień transportowy (masy, ładunku, ciepła itd.) zależy w sposób liniowy od wszystkich sił termodynamicznych w układzie. Dla n procesów transportowych:

$$\begin{aligned} \vec{J}_1 &= L_{11}\vec{X}_1 + L_{12}\vec{X}_2 + L_{13}\vec{X}_3 + \dots + L_{1n}\vec{X}_n \\ \vec{J}_2 &= L_{21}\vec{X}_1 + L_{22}\vec{X}_2 + L_{23}\vec{X}_3 + \dots + L_{2n}\vec{X}_n \\ \vec{J}_3 &= L_{31}\vec{X}_1 + L_{32}\vec{X}_2 + L_{33}\vec{X}_3 + \dots + L_{3n}\vec{X}_n \\ &\vdots \\ \vec{J}_n &= L_{n1}\vec{X}_1 + L_{n2}\vec{X}_2 + L_{n3}\vec{X}_3 + \dots + L_{nn}\vec{X}_n \end{aligned} \quad (8.17)$$

\vec{X}_i – siła termodynamiczna

L_{ij} – współczynnik odpowiedzi kinetycznej/współczynnik transportowy/współczynnik fenomenologiczny

Przy macierzowym zapisie, układ równań (8.17) przybiera postać:

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_1 \\ \vdots \\ \vec{J}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & \cdots & L_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X}_1 \\ \vdots \\ \vec{X}_n \end{pmatrix} \quad (8.18)$$

W sposób ogólny, możemy wyrażenie na strumień i-tego składnika zapisać w postaci:

$$\vec{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \vec{X}_j \quad (8.19)$$

Przy czym wielkość współczynnika transportowego zależy od temperatury i ciśnienia, natomiast nie wpływa na nią wielkość siły termodynamicznej.

Ogólnie rzecz biorąc wydzźwięk tego założenia jest następujący: każdy proces w układzie wpływa na wszystkie pozostałe.

- W macierzy Onsagera możemy wyróżnić dwa typy współczynników: diagonalne i nie-diagonalne. Wyrazy diagonalne L_{ii} łączą daną siłę termodynamiczną z bezpośrednio z nią korelującym strumieniem, np. strumień ciepła z gradientem temperatury, strumień elektronów z gradientem pola elektrycznego, strumień i-tego składnika z gradientem jego potencjału chemicznego itd. Wyrazy nie-diagonalne natomiast, wyrażają wpływ pozostałych procesów transportowych na proces przez nas rozważany, czyli np. jak transport elektronów wpływa na transport ciepła (efekt Peltiera). Dla wszystkich nie-diagonalnych wyrazów obowiązuje **zasada wzajemności Onsagera** (przy założeniu braku pola magnetycznego):

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (8.20)$$

- Każda siła termodynamiczna działająca w połączeniu z bezpośrednio skorelowanym strumieniem dyssypuje energię swobodną i produkuje entropię (cecha procesów nieodwracalnych). Tempo produkcji entropii możemy wyrazić jako:

$$\dot{\sigma} = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{X}_i \geq 0 \quad (8.21)$$

Układ osiąga równowagę termodynamiczną, gdy zanika produkcja entropii:

$$\dot{\sigma} = 0 \quad (8.22)$$

Zgodnie z tym co zostało powiedziane w pierwszym założeniu, współczynniki L_{ij} są współczynnikami fenomenologicznymi - nie są one jednoznacznie zdefiniowane (podanie wzoru na L_{ij} wymaga dodatkowych założeń). Szczególnym przypadkiem jest sytuacja, w której wartości L_{ij} dla $i \neq j$ są równe 0:

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_1 \\ \vdots \\ \vec{J}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X}_1 \\ \vdots \\ \vec{X}_n \end{pmatrix} \quad (8.23)$$

Oznacza to, że strumienie dyfuzyjne są proporcjonalne tylko do sił termodynamicznych bezpośrednio korelujących z danymi strumieniami - są one wtedy równe odpowiadającym strumieniom Ficka.

Przykład 8.1.

Zapisz macierz Onsagera dla układu, w którym zachodzi transport masy, ciepła i ładunku (przypadek jednowymiarowy).

Rozwiązanie

Równania transportowe dla rozważanych procesów wyglądają następująco:

$$\text{masa: } J = -D \frac{dc}{dx}$$

$$\text{ciepło: } Q = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

$$\text{ładunek: } j = -\kappa \frac{d\phi}{dx}$$

Zapiszmy teraz działające w układzie siły termodynamiczne:

$$\text{siła chemiczna: } -\frac{1}{T} \frac{d\mu}{dx}$$

$$\text{siła termiczna: } \frac{d}{dx} \frac{1}{T}$$

$$\text{siła elektryczna: } -\frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx}$$

Siły zostały zdefiniowane w taki sposób, aby uzyskać zgodność jednostek między współczynnikami transportowymi (dzięki temu zachowana jest zasada wzajemności). W równaniu na strumień masy zapiszemy gradient potencjału chemicznego a nie gradient stężenia. Dla roztworów idealnych zależność między nimi wygląda następująco:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i$$

Teraz możemy zapisać strumienie w postaci analogicznej do równania (8.17):

$$Q = L_{qq} \frac{d}{dx} \frac{1}{T} - L_{q\mu} \frac{1}{T} \frac{d\mu}{dx} - L_{q\phi} \frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx}$$

$$J = L_{q\mu} \frac{d}{dx} \frac{1}{T} - L_{\mu\mu} \frac{1}{T} \frac{d\mu}{dx} - L_{\mu\phi} \frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx}$$

$$j = L_{q\phi} \frac{d}{dx} \frac{1}{T} - L_{\mu\phi} \frac{1}{T} \frac{d\mu}{dx} - L_{\phi\phi} \frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx}$$

Macierz Onsagera wygląda więc następująco:

$$\begin{pmatrix} Q \\ J \\ j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{qq} & L_{q\mu} & L_{q\phi} \\ L_{q\mu} & L_{\mu\mu} & L_{\mu\phi} \\ L_{q\phi} & L_{\mu\phi} & L_{\phi\phi} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{d}{dx} \frac{1}{T} \\ -\frac{1}{T} \frac{d\mu}{dx} \\ -\frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx} \end{pmatrix}$$

Przykład 8.2.

Zapisz macierz Onsagera dla dyfuzji w stopie dwuskładnikowym A-B, w postaci w której siłami termodynamicznymi są gradienty stężenia.

Rozwiązanie

Rozważamy transport masy, więc wyjściowymi siłami termodynamicznymi są gradienty potencjału chemicznego:

$$\begin{pmatrix} J_A \\ J_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{AA} & L_{AB} \\ L_{AB} & L_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \mu_A \\ -\nabla \mu_B \end{pmatrix}$$

Ponownie wykorzystamy założenie o roztworach idealnych:

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln n_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + kT \ln n_B$$

Po wstawieniu do poprzedniego równania dostajemy:

$$\begin{pmatrix} J_A \\ J_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} kTL_{AA} & kTL_{AB} \\ kTL_{AB} & kTL_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \ln n_A \\ -\nabla \ln n_B \end{pmatrix}$$

a po dalszych przekształceniach otrzymujemy:

$$\begin{pmatrix} J_A \\ J_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{kTL_{AA}}{n_A} & \frac{kTL_{AB}}{n_B} \\ \frac{kTL_{AB}}{n_A} & \frac{kTL_{BB}}{n_B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla n_A \\ -\nabla n_B \end{pmatrix}$$