Prawa Ficka i równania ciągłości

Witold Kucza

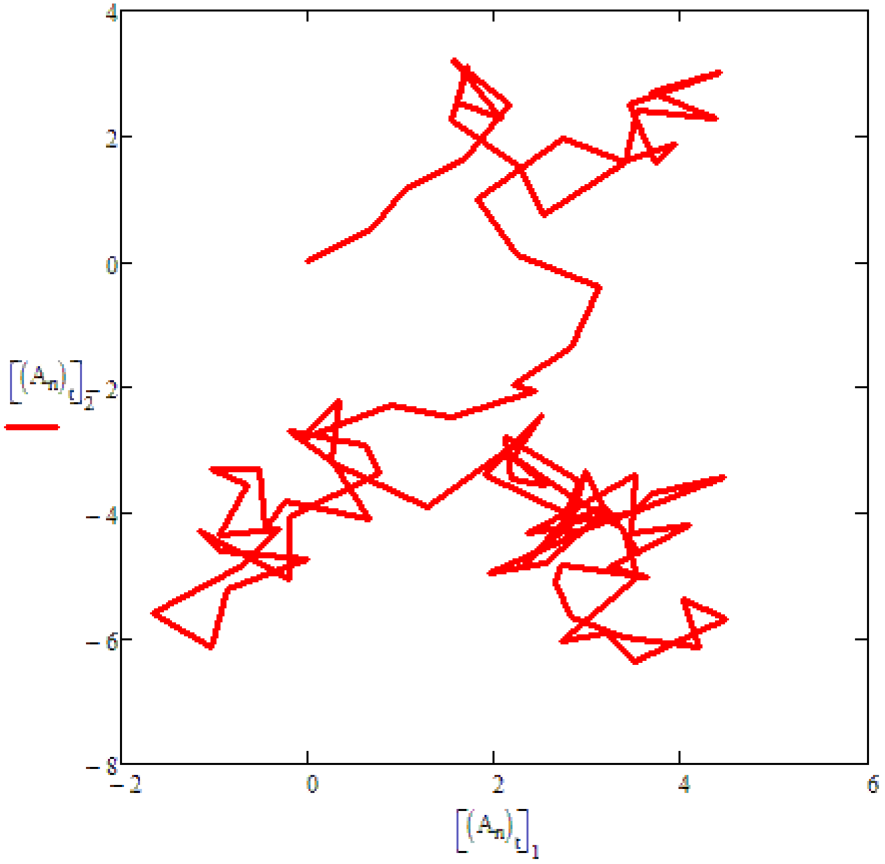
Dyfuzja

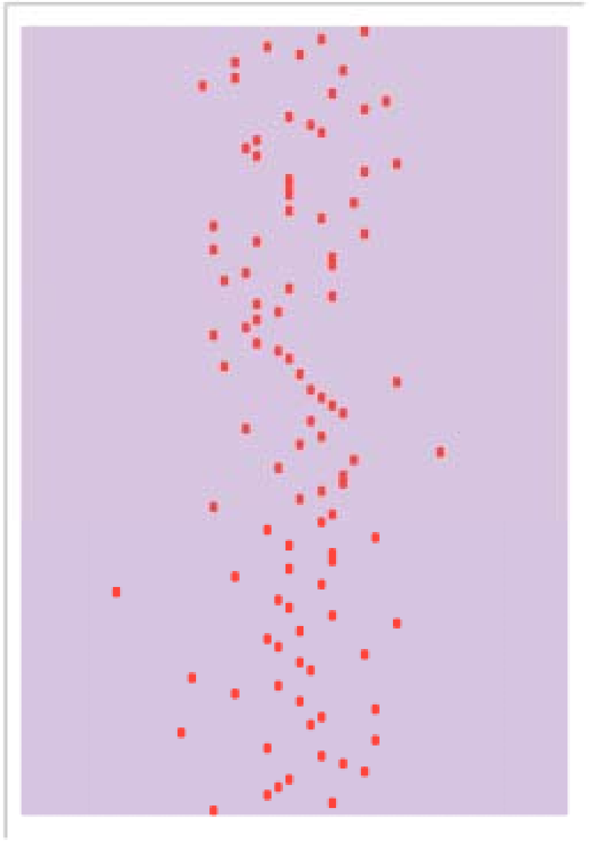
proces transportu pod wpływem gradientu koncentracji substancji (temperatury), w ogólnym przypadku, gradientu potencjału chemicznego

Procesy kontrolowane dyfuzją:

- homogenizacja
- łączenie dyfuzyjne
- nawęglanie
- utlenianie
- spiekanie

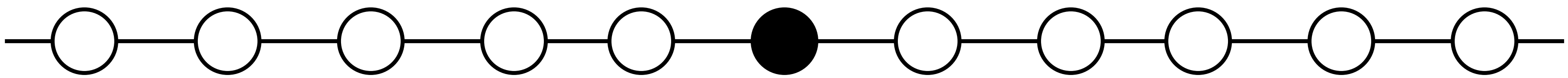
Błądzenie przypadkowe





symulacja *in vivo*, obliczanie średniej drogi dyfuzji!

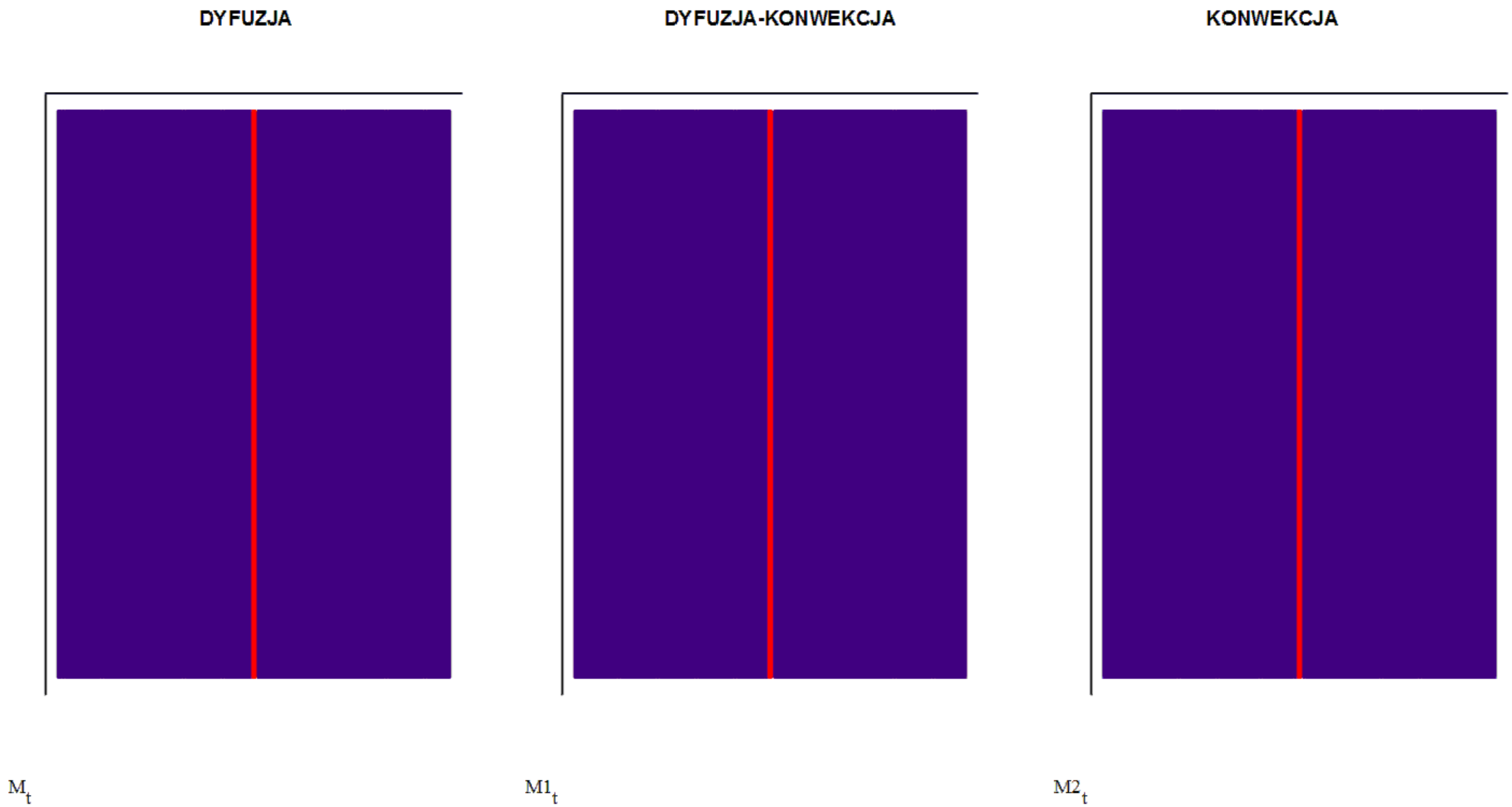
Dyfuzja, średnia droga



0																<d^2>	(<d^2>)^0.5
L (-1)								P (1)								1	1
LL (-2)				LP (0)				PL (0)				PP (2)				2	2^0.5
LLL (-3)		LLP (-1)		LPL (-1)		LPP (1)		PLL (-1)		PLP (1)		PPL (1)		PPP (3)		3	3^0.5
LLLL (-4)	LLLP (-2)	LLPL (-2)	LLPP (0)	LPLL (-2)	LPLP (0)	LPPL (0)	LPPP (2)	PLLL (-2)	PLLP (0)	PLPL (0)	PLPP (2)	PPLL (0)	PPLP (2)	PPPL (2)	PPPP (4)	4	4^0.5

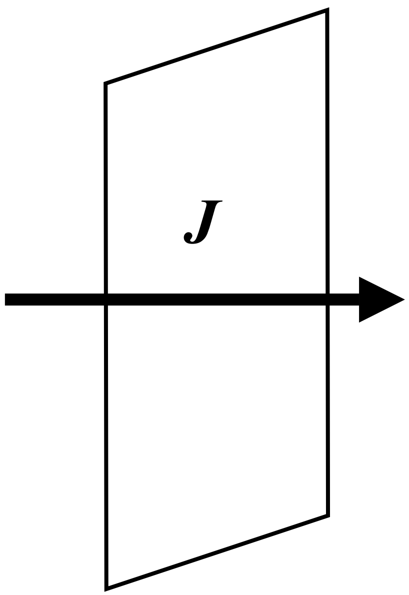
$$\boxed{\text{droga} \sim \text{czas}^{1/2}}$$

Dyfuzja vs. konwekcja



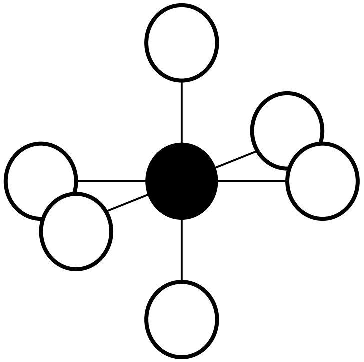
Strumień

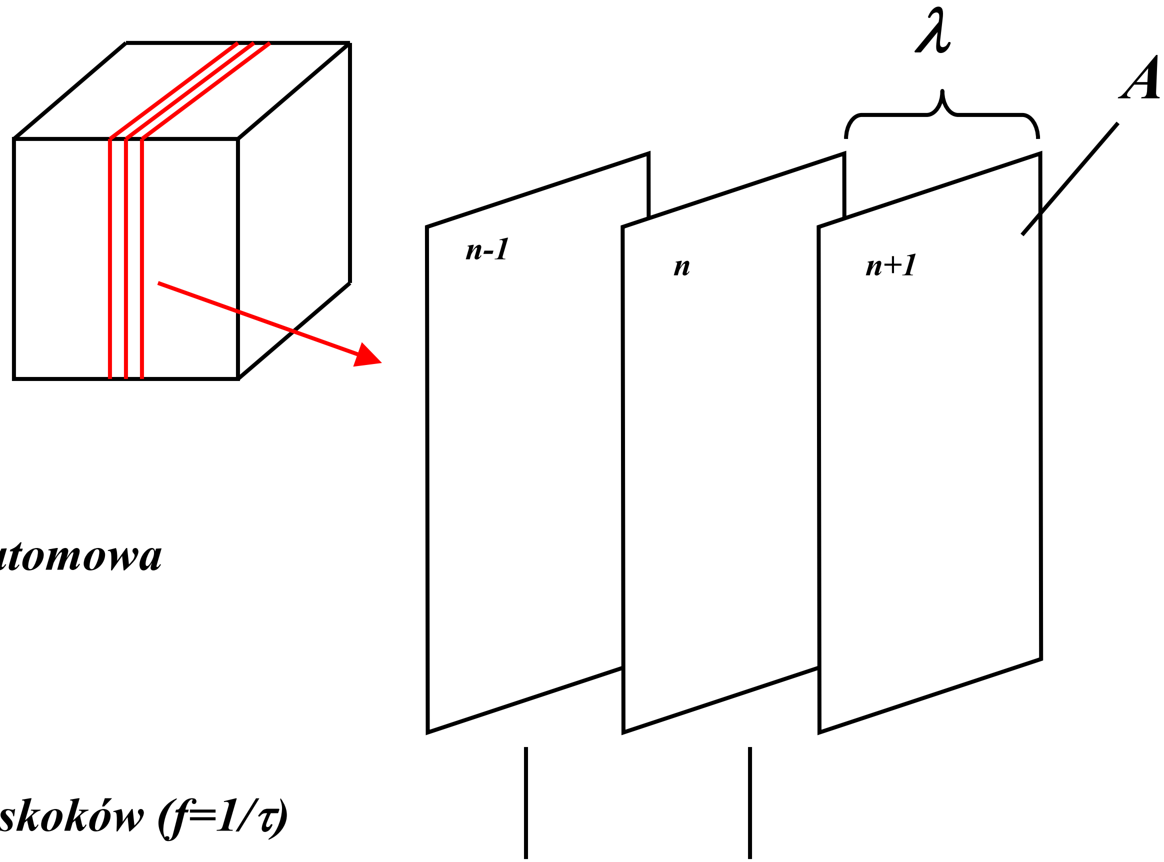
- s. masowy ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
- s. objętościowy ($m^2 \cdot s^{-1}$)
- s. ładunku ($C \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
- s. ciepła ($J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
- **s. ilościowy ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)**



$$\boxed{\text{strumień} = \frac{\text{liczba moli}}{(\text{pole pow.}) \cdot \text{czas}}}$$

I prawo Ficka





A - pole powierzchni

λ *- odległość międzyatomowa*

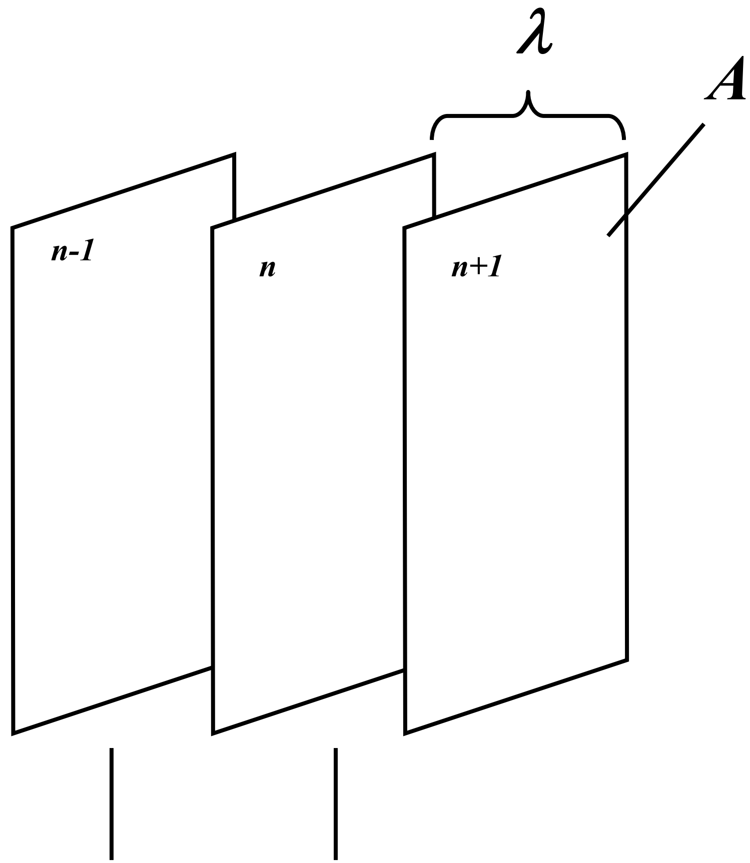
N - liczba moli

τ *- czas przeskoku*

f – częstotliwośc przeskoków (f=1/τ)

$$J_{n/n-1} = \frac{\frac{1}{6}N_{n-1} - \frac{1}{6}N_n}{A \cdot \tau} \qquad J_{n+1/n} = \frac{\frac{1}{6}N_n - \frac{1}{6}N_{n+1}}{A \cdot \tau}$$

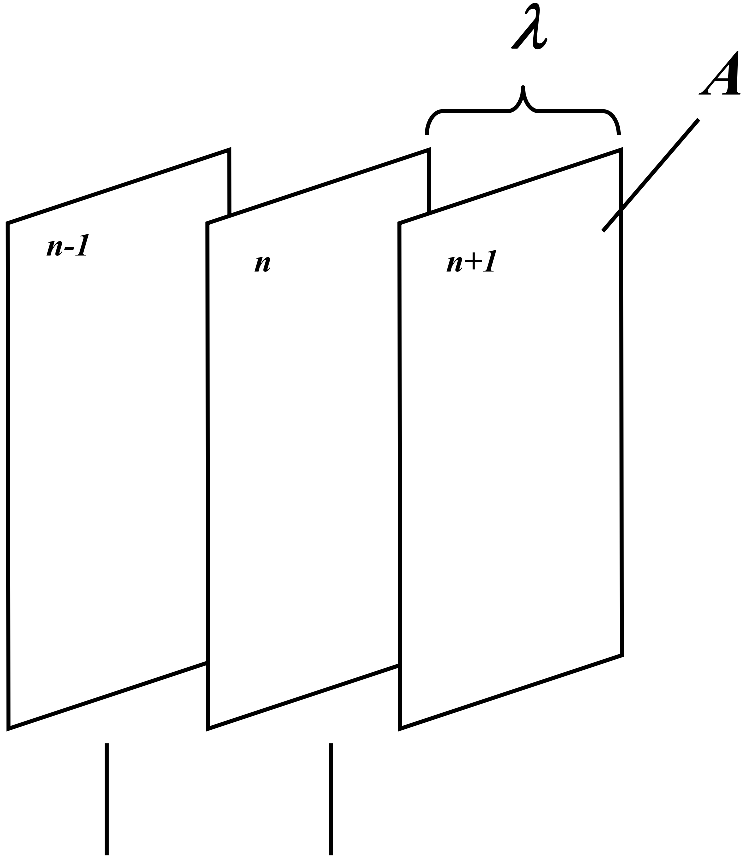
I prawo Ficka



$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau}$$

$$J_{n/n-1} = -\frac{\lambda^2}{6\tau} \cdot \frac{N_n - N_{n-1}}{A \cdot \lambda} \cdot \frac{1}{\lambda} \qquad J_{n+1/n} = -\frac{\lambda^2}{6\tau} \cdot \frac{N_{n+1} - N_n}{A \cdot \lambda} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

I prawo Ficka



$$\boxed{D = \frac{\lambda^2 f}{6}}$$

$$\boxed{J_{n/n-1} = -D\frac{c_n - c_{n-1}}{\lambda}}$$

$$\boxed{J_{n+1/n} = -D\frac{c_{n+1} - c_n}{\lambda}}$$

Współczynniki dyfuzji

$$\boxed{D = \frac{\lambda^2 f}{6}}$$

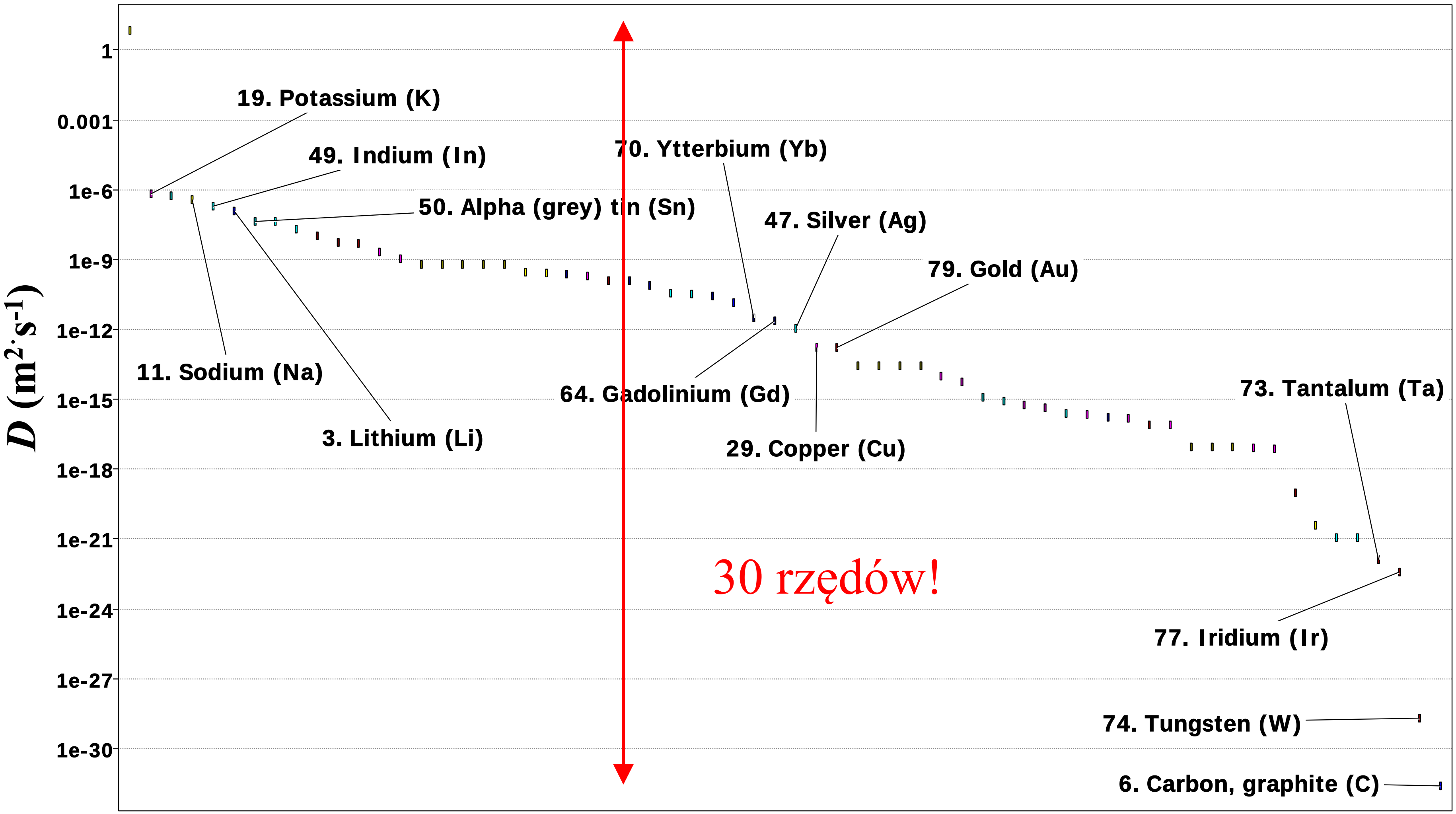
w ogólności:

λ - średnia droga swobodna, f - średnia częstotliwość

Substancja	***D*** **($cm^2 \cdot s^{-1}$)**	***D*** **($m^2 \cdot s^{-1}$)**
gazy	~ 1	$\sim 10^{-4}$
ciecze	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-9}$
c. stałe (wys. temp.)	$<10^{-10}$	$<10^{-14}$

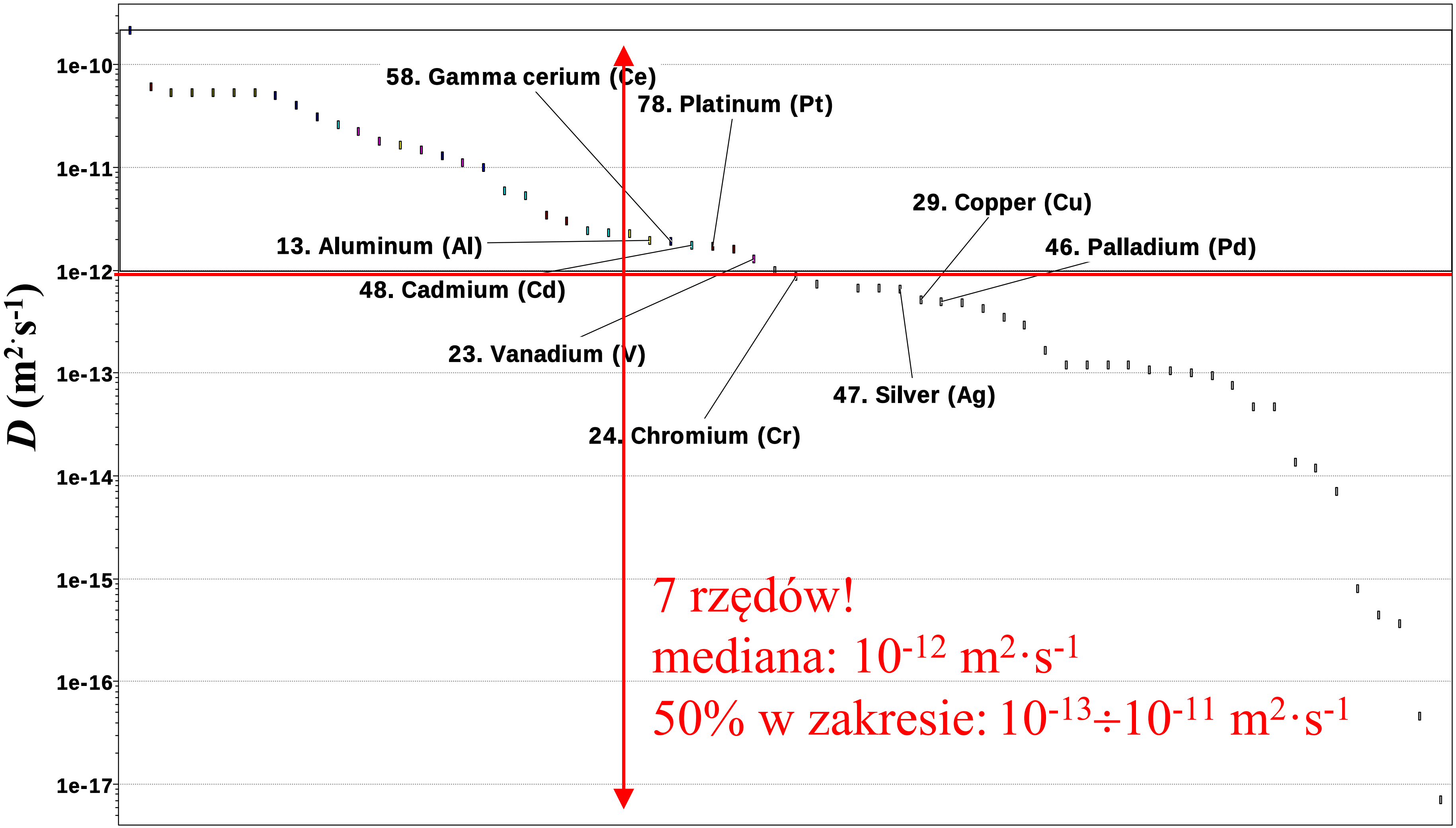
Współczynniki dyfuzji

D własnej, sieciowej, w pierwiastkach w T=1000 °C

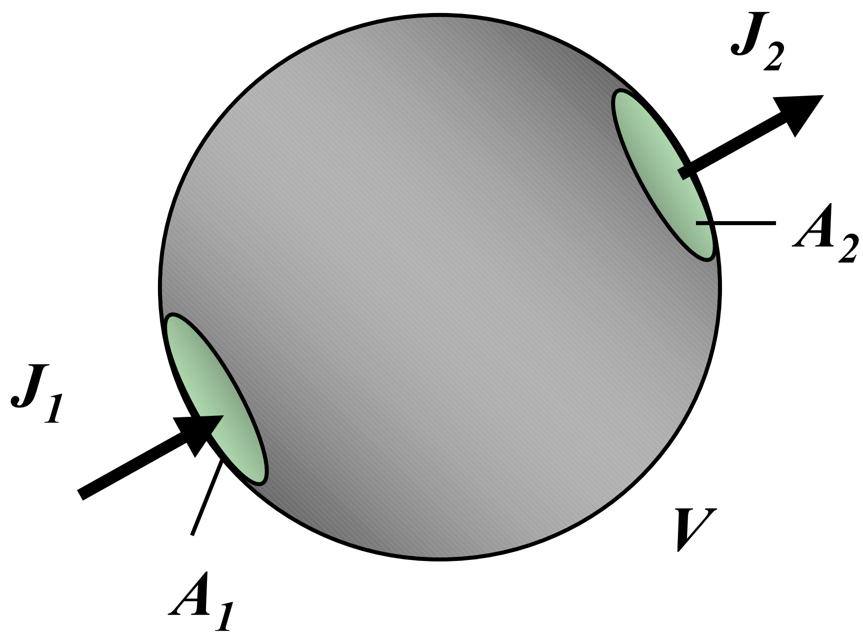


Współczynniki dyfuzji

D własnej, sieciowej w pierwiastkach w temp. topnienia



Równanie ciągłości



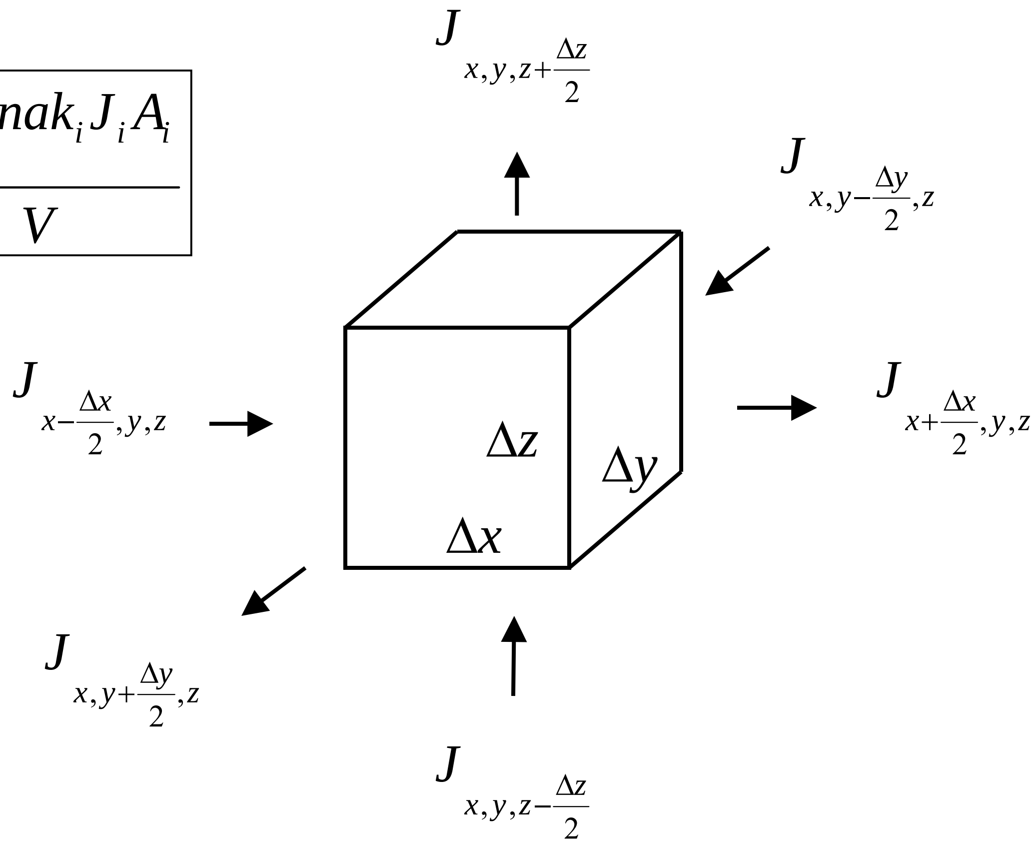
$$\Delta c = \frac{J_1 A_1 \Delta t - J_2 A_2 \Delta t}{V}$$

W ogólnym przypadku, dla większej liczby strumieni:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i znak_i J_i A_i}{V}$$

Równanie ciągłości 3D

$$\boxed{\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i znak_i J_i A_i}{V}}$$



$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\left(-J_{x+\frac{\Delta x}{2},y,z} + J_{x-\frac{\Delta x}{2},y,z}\right)\Delta y \cdot \Delta z + \left(-J_{x,y+\frac{\Delta y}{2},z} + J_{x,y-\frac{\Delta y}{2},z}\right)\Delta x \cdot \Delta z + \left(-J_{x,y,z+\frac{\Delta z}{2}} + J_{x,y,z-\frac{\Delta z}{2}}\right)\Delta x \cdot \Delta y}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z}$$

Równanie ciągłości 3D

$$\frac{\Delta c}{\Delta t}=\frac{\left(-J_{x+\frac{\Delta x}{2},y,z}+J_{x-\frac{\Delta x}{2},y,z}\right)\Delta y\cdot\Delta z+\left(-J_{x,y+\frac{\Delta y}{2},z}+J_{x,y-\frac{\Delta y}{2},z}\right)\Delta x\cdot\Delta z+\left(-J_{x,y,z+\frac{\Delta z}{2}}+J_{x,y,z-\frac{\Delta z}{2}}\right)\Delta x\cdot\Delta y}{\Delta x\cdot\Delta y\cdot\Delta z}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t}=-\frac{J_{x+\frac{\Delta x}{2},y,z}-J_{x-\frac{\Delta x}{2},y,z}}{\Delta x}-\frac{J_{x,y+\frac{\Delta y}{2},z}-J_{x,y-\frac{\Delta y}{2},z}}{\Delta y}-\frac{J_{x,y,z+\frac{\Delta z}{2}}-J_{x,y,z-\frac{\Delta z}{2}}}{\Delta z}$$

Dla układu trójwymiarowego:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t}=-\frac{\partial J_x}{\partial x}-\frac{\partial J_y}{\partial y}-\frac{\partial J_z}{\partial z}}$$

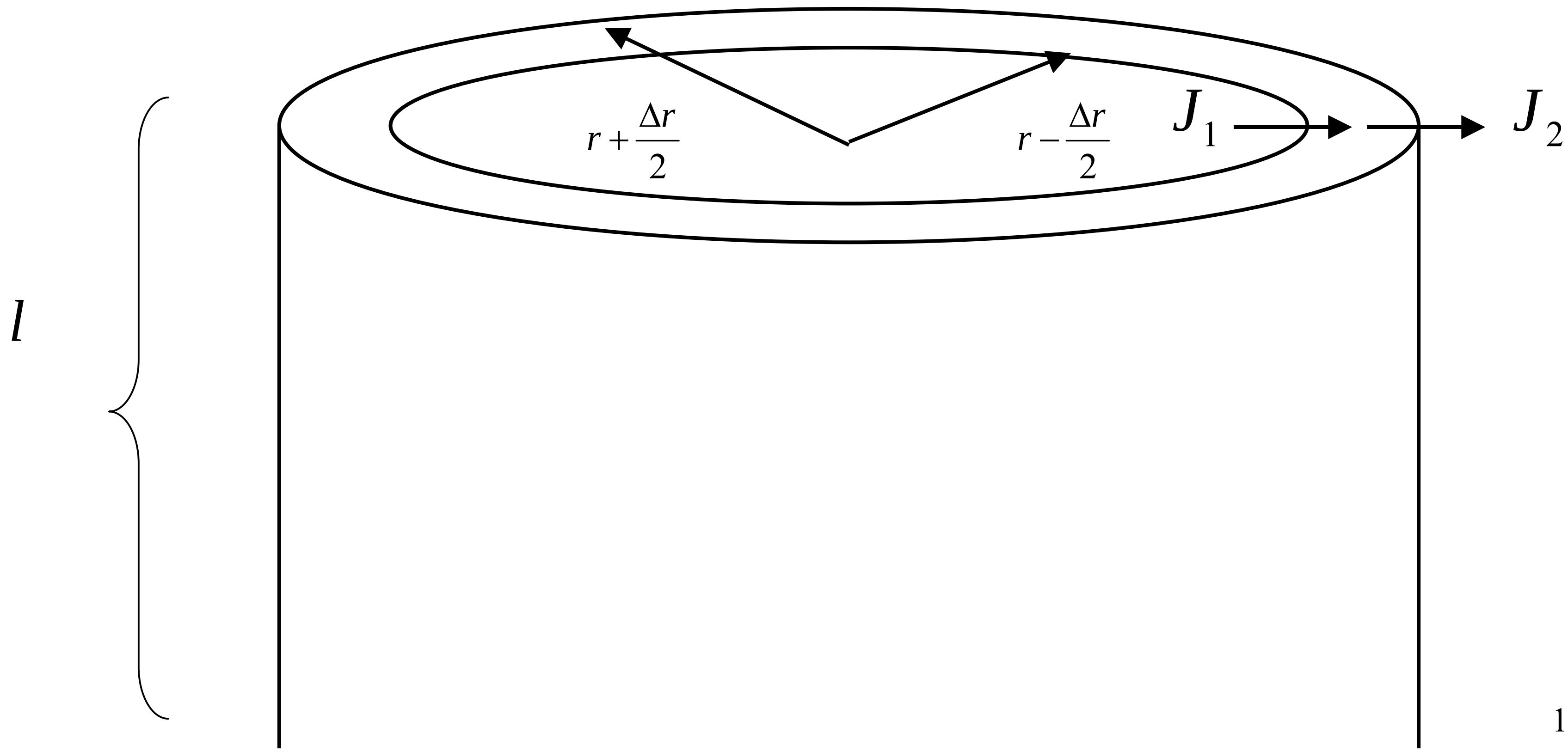
Dla geometrii planarnej (ukł. jednowymiarowy):

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t}=-\frac{\partial J}{\partial x}}$$

Równanie ciągłości, walec

$$\boxed{\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i znak_i J_i A_i}{V}}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{J_2 \cdot 2 \cdot \pi \left(r + \frac{\Delta r}{2} \right) l - J_1 \cdot 2 \cdot \pi \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right) l}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot l}$$



Równanie ciągłości, walec

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{J_2 \cdot \left(r + \frac{\Delta r}{2} \right) - J_1 \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right)}{r \cdot \Delta r}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{\Delta (r \cdot J)}{r \cdot \Delta r}$$

Dla geometrii cylindrycznej:

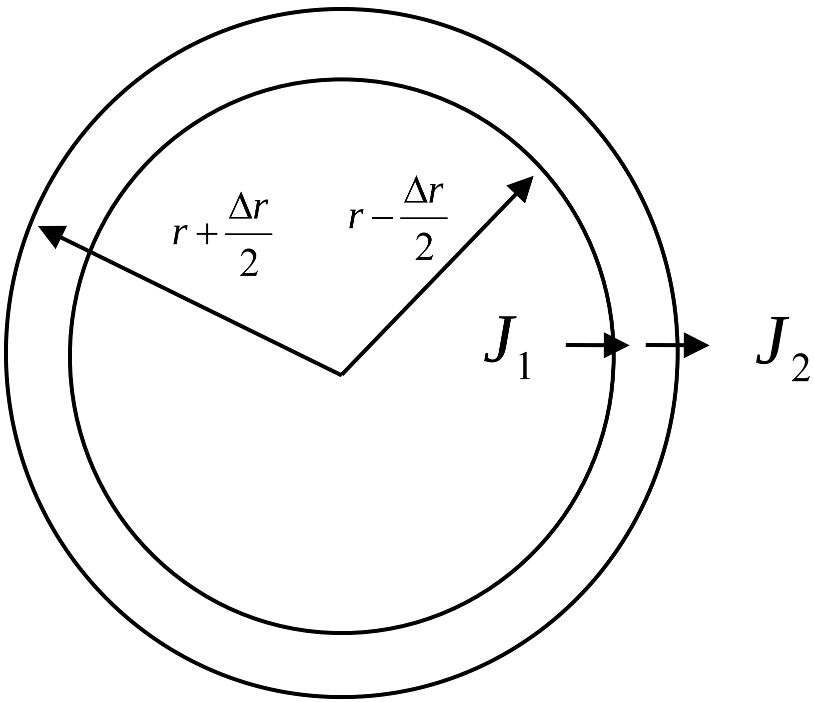
$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{r}\frac{\partial (r \cdot J)}{\partial r}}$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r} - \frac{J}{r}}$$

Równanie ciągłości, kula

$$\boxed{\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i znak_i J_i A_i}{V}}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{J_2 \cdot 4 \cdot \pi \left(r + \frac{\Delta r}{2} \right)^2 - J_1 \cdot 4 \cdot \pi \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right)^2}{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta r}$$



Równanie ciągłości, kula

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{J_2 \cdot \left(r + \frac{\Delta r}{2}\right)^2 - J_1\left(r - \frac{\Delta r}{2}\right)^2}{r^2 \cdot \Delta r}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{\Delta\left(r^2 \cdot J\right)}{r^2 \cdot \Delta r}$$

Dla geometrii sferycznej:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial\left(r^2 \cdot J\right)}{\partial r}}$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r} - \frac{2J}{r}}$$

II Prawo Ficka

Równanie ciągłości przy założeniu stałego współczynnika dyfuzji

Dla układu trójwymiarowego:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z} \qquad \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)}$$

Dla układu jednowymiarowego:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \qquad \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$$

Dla geometrii cylindrycznej:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r} - \frac{J}{r} \qquad \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right)}$$

Dla geometrii sferycznej:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r} - \frac{2J}{r} \qquad \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right)}$$