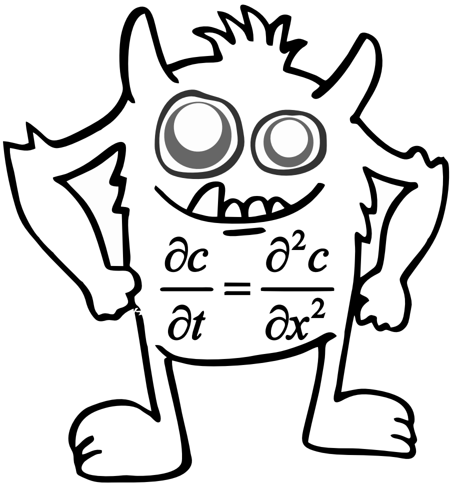


Prawo zachowania

Zarówno proces dyfuzji materii jak i rozprzestrzeniania się ciepła w ciele stałym (oraz wiele, wiele innych) może przyjąć znajomą postać równania różniczkowego o formie:

$$\frac{\partial u_{(t,x)}}{\partial t} = W \frac{\partial^2 u_{(t,x)}}{\partial x}. \tag{1}$$

Jak dobrze pamiętacie, równanie to składa się z dwóch części prawa zachowania, (tutaj dla masy):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}, \tag{2}$$

oraz wyrażenia konstytutywnego na strumień. Np. pierwszego prawa Ficka:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}. \tag{3}$$

Podstawiając wyrażenie na strumień (3) do równania (2) otrzymujemy dobrze znane nam równanie dyfuzji:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right). \tag{4}$$

Jeżeli przyjmiemy, że współczynnik D jest stały, to będzie możliwe wyłączenie go przed pochodną. W ten sposób otrzymujemy tak zwane II prawo Ficka:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{5}$$

Analogiczny wzór możemy uzyskać dla procesu transportu ciepła w ciele stałym:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{6}$$

gdzie, T to temperatura [K], której zmiana będzie zależna od współczynnika przewodzenia ciepła λ [w/(m^{2}K)], gęstości – ρ [g/cm^3] i pojemności cieplnej – Cp [J/g].

Ze względu na prostszą notację i unikanie problemów z t i T, w dalszej części równania będą zapisywanie dla procesu dyfuzji.

Rozwiązanie zagadnienia stacjonarnego

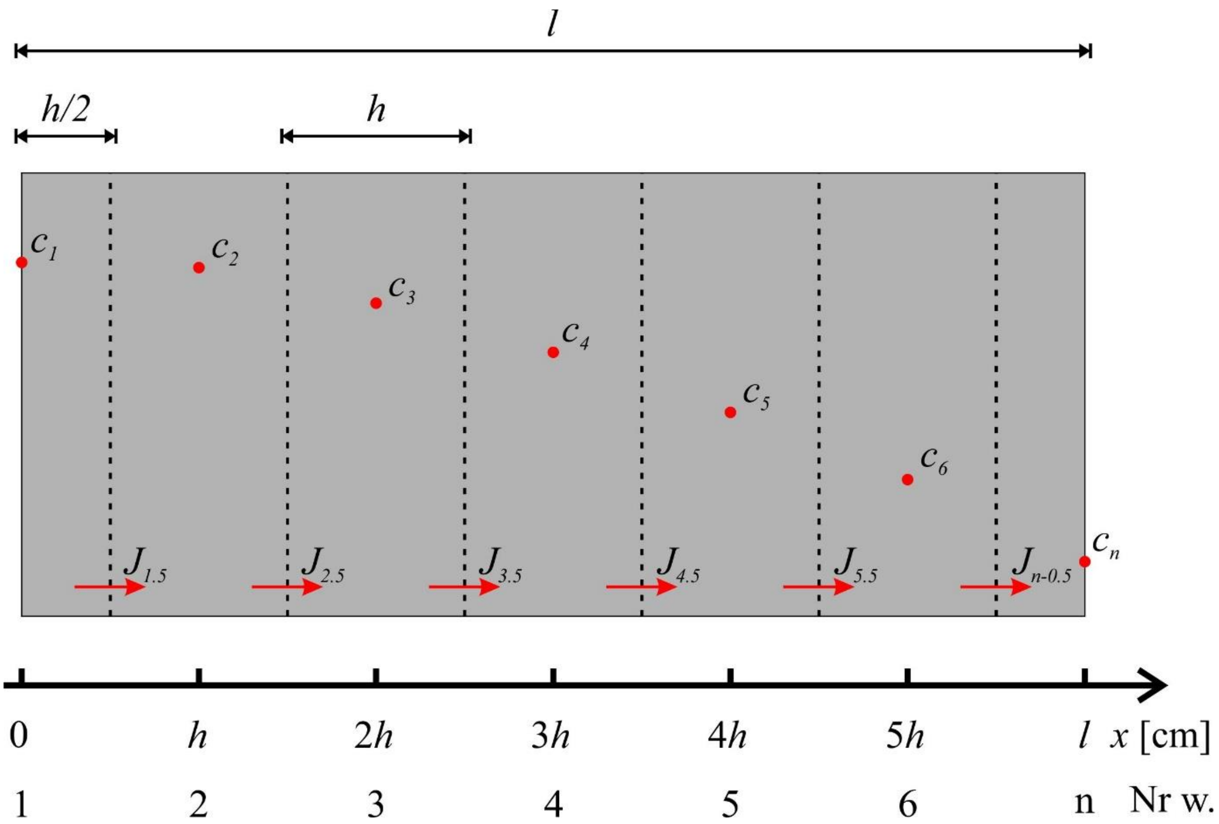
Przestrzeń i węzły siatki - Przypomnienie

Typowym przykładem jednowymiarowej przestrzeni jest nieskończenie wielka płyta o znanej skończonej grubości, a transport odbywa się w kierunku prostopadłym do jej powierzchni. W rzeczywistości, nieskończenie wielkie obiekty nie występują jednak, jeżeli wymiary poprzeczne płyty są znacząco większe niż jej grubość to możemy założyć, że proces zachodzący daleko od ich krawędzi jest jednowymiarowy. Załóżmy więc, że omawianym procesem jest dyfuzja jonów litu poprzez elektrolit (np. w akumulatorze jonów litu) o grubości l. Aby policzyć, jak zmienia się stężenie litu w elektrolicie musimy dokonać jego wirtualnego podziału na kilka, kilkadziesiąt lub kilkaset warstw. Jeden z proponowanych sposobów podziału na n warstw jest przedstawiony na rysunku poniżej. Taki podział pozwala na stworzenie na osi x, n **węzłów sieci** numerowanych od 1 do n, takich, że pierwszy węzeł znajdzie się w względnym początku naszego układu (lewy brzeg), a *n-ty* na jego końcu (praw brzeg). Odległość między nimi będzie wynosiła h. Patrz Fig. 1.

Każdemu z tych węzłów możemy przypisać parametry opisujące właściwości poszczególnych warstw. Np. Stężenie c (czerwone punkty). Dolny indeks przy tych parametrach informuje nas do jakiego obszaru (węzła) się odwołujemy. Taki sposób zapisu, czyli jedynie poszczególne wartości dla danych punktów w miejsce funkcji opisujących całą przestrzeń nazywamy **zapisem dyskretnym**.

(*Ponieważ zazwyczaj wartości te przechowujemy w postaci tablic, znacznie wygodniej odwoływać nam się do numeru węzła niż do jego położenia. Bardzo ułatwia to pisanie pętli. Jeżeli chcemy poznać położenie danego węzła odwołujemy się do wzoru* $x_i = h(i-1)$).

Możliwe jest też opisanie parametrów, które są przypisane do dwóch sąsiadujących warstw (węzłów) lub do granicy między tymi warstwami. Tutaj strumień dyfuzyjny z warstwy i do $i+1$. Ponieważ strumienie są wektorami, zaznaczono je jako strzałki. Umownie przyjmuje się, że wektory skierowane w prawo, przyjmują wartości dodatnie, natomiast w lewo, ujemne. Warto pamiętać, że liczba takich punktów znajdujących się na międzywęźlach, lub inaczej węzłach połówkowych jest o jeden mniejsza niż w liczba węzłów.



Rys. 1. Schemat podziału jednowymiarowej próbki na warstwy i przypisanie im dyskretnych wartości.

Dyskretyzacja i rozwiązanie problemu stacjonarnego

Przypomnijmy sobie, że nasze równanie różniczkowe dla niezmiennego współczynnika dyfuzji przyjmuje postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x} \tag{7}$$

Ponieważ stężenie znamy jedynie w węzłach, równanie (7) musimy zapisać w sposób dyskretny. Korzystając z wyrażenia na drugą pochodną możemy zapisać je jako:

$$\frac{\Delta c_i}{\Delta t} = D\frac{c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}}{h^2} \quad \text{dla } i = 2,3,\ldots,\mathrm{n}-1, \tag{8}$$

gdzie, indeks dolny i oznacza węzeł dla do którego odnosi się wartość c, patrz Rys. 1. Zwróćcie uwagę, że w ten sposób możemy zapisać dla wszystkich węzłów oprócz tych na brzegu. Do tego tematu wrócimy później.

Lewa strona równania mówi nam jak szybko stężenie zmienia się w czasie. Ponieważ zakładamy stan stacjonarny, czyli rozwiązanie jest niezależne od czasu wynosi ona 0. Należy to skrzętnie wykorzystać! Pozwoli nam to na eliminację wartości stałych:

$$c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1} = 0 \quad \text{dla } i = 2,3,\ldots,\mathrm{n}-1. \tag{9}$$

Warunki brzegowe

Jak już wspomniałem, równanie zachowania masy dla pierwszego lub ostatniego węzła (brzegów próbki) musiałoby się odwoływać do wartości stężenia leżącej poza próbką. Nie dysponujemy takimi wartościami. Nie jest to też niedoskonałość równań, której dałoby się uniknąć. Aby rozwiązać nasze zagadnienie musimy posiłkować się dodatkowymi informacjami o procesach i stanie materiału na brzegu, stąd ich nazwa: warunki brzegowe. Informacje te, najczęściej dostarcza nam znajomość zachodzących procesów. Najpopularniejszymi z warunków są:

Warunek brzegowy Dirichleta: Warunek ten, informuje nas bezpośrednio o wartości szukanej funkcji na brzegu. Wartość ta może być podana jako stała, np.: $c_i = c_L$, $c_n = c_R$ lub jako funkcja: $c_i = c_L(\mathrm{t})$, $c_n = c_R(x, t, z)$. Warunek ten w przypadkach gdy: materiał zanurzony jest w roztworze o znanym stężeniu i proces transportu z roztworu do materiału jest znacznie szybszy niż w materiale, (stężenie zależy praktycznie tylko od stężenia w roztworze). Brzeg materiału ogrzany jest do stałej temperatury. Itd.…

Warunek brzegowy Neumana: Informuje nas o wartości pochodnej funkcji na brzegu lub w częściej wykorzystywanej formie: o wartości strumienia masy lub energii poprzez brzeg. Np.: $J_L = f(t, c_1)$, $J_R = const$. Pozwala nam to rozwiązać prawo zachowania masy dla brzegowego węzła w formie:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta t} = -\frac{J_L - J_1}{h/2}. \tag{10}$$

Warunek ten najczęściej stosujemy gdy: Procesy adsorpcji na brzegu mają prędkość porównywalną lub mniejszą niż prędkość dyfuzji. Układ jest ogrzewany z jednej strony z zadaną mocą. Albo szczególny przypadek: gdy układ jest izolowany $J_{L/R} = 0$, materia lub ciepło nie mogą przekroczyć granicy.

Warunki te mogą być mieszane, Tj. dopuszczalne jest stosowanie warunku Neumana na jednym i warunku Dirichleta na drugim brzegu. Możliwe jest nawet połączenie obu warunków na jednym brzegu. Otrzymamy wtedy warunek brzegowy mieszany.

Rozwiązanie

Przyjmijmy, że na obu brzegach obowiązują warunki brzegowe Dirchleta, a więc stężenie jest znane. Ponieważ mówimy o problemie stacjonarnym, niezależnym od czasu, to wartości te też muszą być stałe w czasie. Dlatego poszukujemy rozwiązania jedynie dla węzłów od 2 do $n-1$.

Gdy rozpiszemy układ równań (9), otrzymamy układ równań liniowych z nieznanymi parametrami c_2 do c_{n-1} (c_1 i c_n znamy dzięki warunkom brzegowym):

$$\begin{cases} c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - 2c_3 + c_4 = 0 \\ \vdots \\ c_{n-3} - 2c_{n-2} + c_{n-1} = 0 \\ c_{n-2} - 2c_{n-1} + c_n = 0 \end{cases} \tag{11}$$

nie trzeba wiele, aby przekształcić ten układ w układ równań liniowych z macierzą trójdiagonalną. Jedyną czynnością jest przeniesienie znanych wartości c_1 i c_n na prawą stronę.

$$\begin{cases} -2c_2 + c_3 = -c_1 \\ c_2 - 2c_3 + c_4 = 0 \\ \vdots \\ c_{n-3} - 2c_{n-2} + c_{n-1} = 0 \\ c_{n-2} - 2c_{n-1} = -c_n \end{cases} \tag{12}$$

I tak z zapisaniem wyrażeń dla diagonali nie powinniście mieć większych problemów.

- ✓ **W domu:** Do poćwiczenia.

Tylko troszeczkę więcej pracy potrzeba by określić wartości rozwiązań dla prawej strony układu:

$$\begin{aligned} &b_2 = -c_L, \\ &b_i = 0 \quad dla \ i = 3, 4, ..., n-2, \\ &b_{n-1} = -c_R. \end{aligned} \tag{13}$$

Finalne rozwiązanie, czyli stacjonarny rozkład stężeń w naszym obiekcie otrzymujemy poprzez rozwiązanie problemu tak jak to miało miejsce na poprzednich zajęciach.