22. Zjawiska transportu

Zjawiska transportu są zjawiskami, które występują jeżeli układ termodynamiczny nie jest w stanie równowagi:

i. $\overline{v} \neq \mathrm{const}$ - w układzie występuje makroskopowy przepływ gazu lub cieczy,
ii. $n \neq \mathrm{const}$ - w układzie występują różnice stężeń,
iii. $T \neq \mathrm{const}$ - w układzie występują różnice temperatury.

W przypadku i. występuje zjawisko nazywane lepkością albo transportem pędu.

W przypadku ii. występuje zjawisko dyfuzji albo transportu masy.

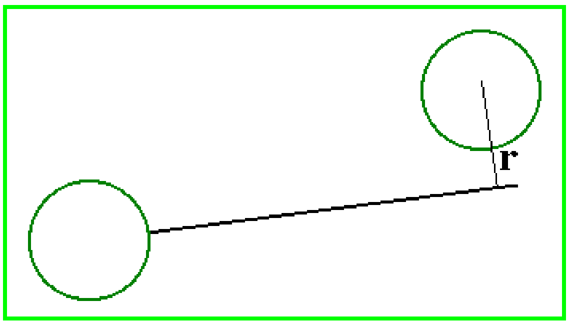
W przypadku iii. występuje przewodnictwo cieplne albo transport energii.

Zjawiska transportu związane są z oddziaływaniami między cząsteczkami jakie mają miejsce w czasie ich zderzeń, są zatem konsekwencją specyficznych sił międzycząsteczkowych i skończonych rozmiarów cząsteczek.

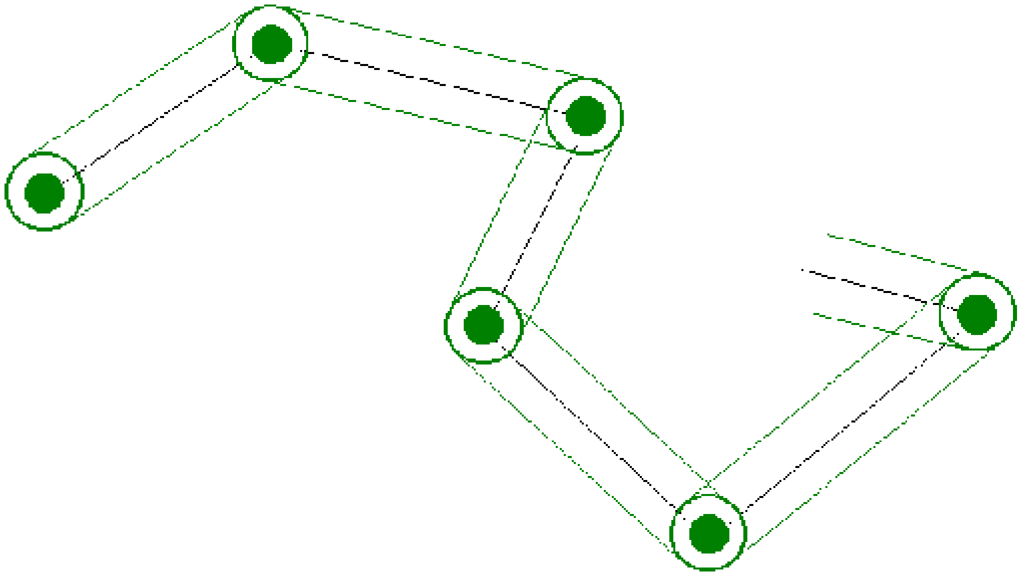
Zjawiska transportu można wyjaśnić, jeżeli przyjmie się model cząsteczek – kul bilardowych o określonej średnicy i oddziałujących tylko w czasie sprężystych zderzeń.

Średnice cząsteczek są rzędu $d \sim 10^{-10}$ m. W warunkach normalnych w gazie średnie odległości między cząsteczkami są rzędu 10^{-7} m.

Średnia droga swobodna cząsteczki i średni czas między zderzeniami



Do zderzenia dochodzi jeżeli $r < d$



W czasie Δt cząsteczka przebywa średnio drogę

$$\bar{v} \cdot \Delta t \,,$$

zakreślając objętość

$$\Delta V = \bar{v} \cdot \Delta t \cdot \pi \cdot d^2 \,.$$

W tej objętości średnio znajduje się

$$\Delta N = \Delta V \cdot n$$

środków innych cząsteczek gazu, z którymi wybrana cząsteczka zderza się. Zatem w czasie Δt cząsteczka zderza się średnio z

$$\Delta N = n \cdot \bar{v} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \Delta t$$

razy. W jednostce czasu zachodzi zatem średnio zderzeń

$$s = \frac{\Delta N}{\Delta t} = \pi \cdot d^2 \cdot n \cdot \bar{v} \,.$$

Ponieważ inne cząsteczki też się poruszają, to we wzorze powinna występować średnia względna prędkość cząsteczek, która jest $\sqrt{2}$ razy większa. Ostatecznie średnia częstość zderzeń wynosi

$$\boxed{s = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n \cdot \bar{v}} \qquad \sim 10^9 \text{ s}^{-1},$$

a <u>średni czas między zderzeniami</u>

$$\boxed{\tau = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n \cdot \bar{v}}} \qquad \sim 10^{-9} \text{ s}.$$

Średnia odległość przebywana przez cząsteczkę między kolejnymi zderzeniami nazywa się średnią drogą swobodną i wynosi

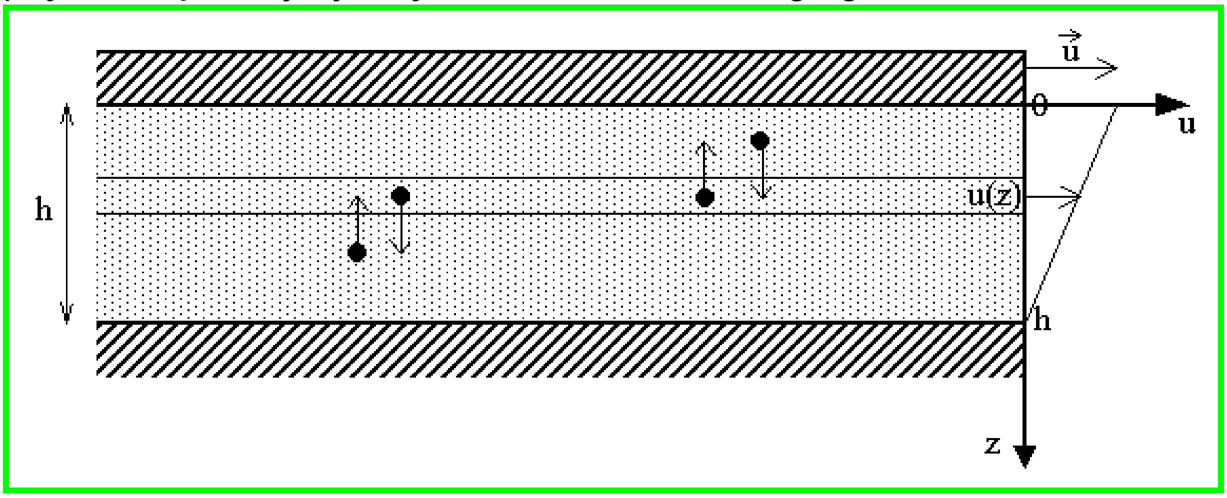
$$\boxed{\lambda = \bar{v} \cdot \tau = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}} \qquad \sim 10^{-7}\ \mathrm{m}.$$

W warunkach normalnych w gazie

$$\lambda >> d\,.$$

Zjawisko lepkości w gazie rozrzedzonym ($\lambda >> d$)

Między dwiema płaszczyznami, które poruszają się względem siebie z prędkością v znajduje się warstwa rozrzedzonego gazu.



Poruszająca się płaszczyzna wprawia w ruch dodatkowe masy gazu z czym związana jest siła oporu nazywana siłą lepkości. W warstwie gazu o grubości h prędkość przepływu gazu zmienia się od v do 0. Występuje zatem gradient średniej prędkości $\bar{v} = u(z)$ skierowany prostopadle do prędkości przepływu.

Siła lepkości występuje również w samym gazie między sąsiednimi warstwami poruszającymi się z innymi prędkościami. Jej źródłem jest wymiana cząsteczek między warstwami. Zaznaczoną warstwę cząsteczki opuszczają i wnikają do niej w wyniku ruchu termicznego cząsteczek.

- Wymiana cząsteczek przez dolną granicę powoduje spowolnienie warstwy i przyspieszenie dolnej.
- Wymiana cząsteczek przez górną granicę powoduje przyspieszenie warstwy i spowolnienie górnej.

Prędkość przepływu gazu ma składową poziomą $u_x << \bar{v}$ dużo mniejszą od średniej prędkości ruchu termicznego i zmieniającą się wraz ze współrzędną z.
Weźmy pod uwagę umowną powierzchnię graniczną między warstwami gazu na wysokości z. Cząsteczki poruszają się w przypadkowych kierunkach i w czasie Δt średnio przejdzie przez powierzchnię ograniczającą warstwę z góry w dół

$$\frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot \Delta t \cdot \Delta S$$

i taka sama liczba przejdzie z dołu do góry.
Cząsteczki przechodzące z dołu do góry ostatni raz zderzyły się z innymi średnio w odległości λ poniżej, czyli w miejscu o współrzędnej $z+\lambda$. Zatem ich składowa pozioma prędkości wynosi $u_x(z+\lambda)$.
Przenoszą one wszystkie składową pędu p_x (związaną z przepływem) w ilości

$$\frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot u_x(z+\lambda) \cdot \Delta t \cdot \Delta S \,.$$

Podobnie cząsteczki przechodzące z góry w dół przenoszą przez powierzchnię graniczną pęd

$$\frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot u_x(z-\lambda) \cdot \Delta t \cdot \Delta S \,.$$

Wypadkowy transport pędu przez powierzchnię między warstwami wyniesie

$$\frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \Delta t \cdot \Delta S \cdot [u_x(z-\lambda) - u_x(z+\lambda)].$$

$$\boxed{\begin{aligned} u_x(z+\lambda) &\approx u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z}\lambda \\ u_x(z-\lambda) &\approx u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z}\lambda \end{aligned}}$$

Ostatecznie wynosi on

$$-\frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \lambda \frac{\partial u_x}{\partial z} \Delta t \cdot \Delta S \,.$$

Zgodnie z II zasadą dynamiki zmiana pędu na jednostkę czasu równa jest sile (lepkości)

$$\boxed{F_{zx} = -\frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \lambda \frac{\partial u_x}{\partial z} \Delta S = -\eta \cdot \Delta S \frac{\partial u_x}{\partial z}}.$$

Nowy współczynnik nazywa się współczynnikiem lepkości (tu obliczony dla gazu rozrzedzonego)

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \lambda}.$$

W naszym przykładzie $\left|\frac{\partial u_x}{\partial z}\right| = \frac{u}{h}$, czyli wartość siły lepkości

$$F = \eta \cdot \Delta S \cdot \frac{u}{h} \sim u$$

jest proporcjonalna do prędkości.

W gazie

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n} \quad \text{oraz} \quad \bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

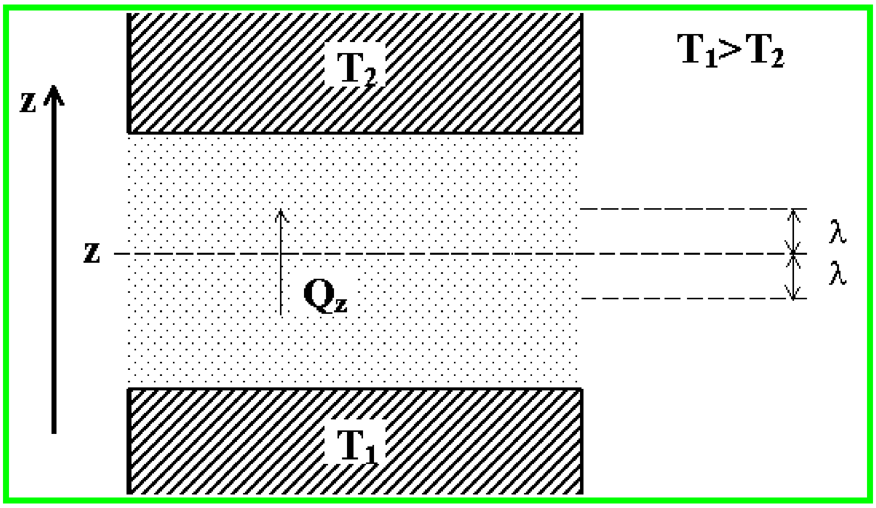
zatem

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \lambda = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\pi d^2} \bar{v} = \frac{\sqrt{kmT}}{\sqrt{6}\pi d^2}}.$$

$$\eta \sim \sqrt{T}$$

Lepkość nie zależy od ciśnienia gazu jeżeli tylko gaz jest rozrzedzony ($\lambda >> d$) ale nie za bardzo. W gazie bardzo rozrzedzonym ($\lambda > D$) dominują zderzenia z poruszającymi się powierzchniami i siła lepkości zleży od ciśnienia.

Przewodnictwo cieplne (transport energii) w gazie rozrzedzonym



W stanie stacjonarnym (ustalonym) w gazie ustali się rozkład temperatury wzdłuż osi z od T_1 do T_2. Przez gaz przepływa ciepło. Gaz nie jest w stanie równowagi (występuje gradient temperatury).

Cząsteczki przechodzą przez umowną powierzchnię graniczną $z = \text{const}$ w obie strony przenosząc energię (kinetyczną ruchu termicznego).

$$\frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \Delta t \cdot \Delta S \cdot \bar{E}(z-\lambda)$$ Energia przenoszona przez cząsteczki z dołu do góry

$$\frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \Delta t \cdot \Delta S \cdot \bar{E}(z+\lambda)$$ i z góry na dół

Wypadkowy transport energii (ciepła) przez powierzchnię graniczną $z = \text{const}$ wynosi

$$\Delta Q = -\frac{1}{6} n \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \Delta t \cdot \Delta S \cdot 2\lambda \frac{\partial \bar{E}}{\partial z} \qquad \frac{\partial \bar{E}}{\partial z} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$$

$\frac{\Delta Q}{\Delta S \cdot \Delta t}$ - strumień ciepła $\left[\frac{W}{m^2}\right]$ $\qquad c \equiv \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ np.: $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$ i $c = \frac{3}{2} k$

Strumień ciepła – ilość ciepła przewodzonego przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu.

Strumień ciepła (energii) jest wektorem o kierunku gradientu temperatury i przeciwnym zwrocie.

$$S_{Qz} = -\frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\boxed{S_{Qz} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}}$$

κ - współczynnik przewodnictwa cieplnego

$$\boxed{\vec{S}_Q = -\kappa \cdot \mathrm{grad} T = -\kappa \cdot \vec{\nabla} T}$$

równanie przewodnictwa cieplnego

Dla gazu rozrzedzonego κ wynosi

$$\kappa = \frac{1}{3} n \cdot \bar{v} \cdot c \cdot \lambda = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{c}{\pi d^2} \bar{v} = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{c}{\pi d^2} \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

dla argonu w $T = 273$ K
$\kappa = 1.65 \cdot 10^{-2} \dfrac{\mathrm{W}}{\mathrm{mK}}$

$$\kappa \sim \sqrt{T}$$

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m} = \frac{C_V}{M}$$

C_V – ciepło molowe
M – masa molowa

W rzeczywistości

$$\frac{\kappa/\eta}{C_V/M} \in (1.3, 2.5)$$

Dyfuzja (transport masy)

Dla uproszczenia rachunków zajmiemy się zjawiskiem samodyfuzji. Z samodyfuzją mamy do czynienia jeżeli gaz składa się z cząsteczek jednego rodzaju, z których część jest oznaczona (np. radioaktywna albo różniąca się składem izotopowym).

Np. CO_2: $^{12}C^{16}O^{18}O$ i $^{14}C^{16}O^{16}O$

n_1 – koncentracja cząsteczek znaczonych

W stanie równowagi $n_1 = \text{const}$ jest stała w całej objętości.

Załóżmy, że z jakiegoś powodu w gazie został wytworzony nierównomierny rozkład cząsteczek znaczonych

$$n_1 = n(z)$$

przy czym ciśnienie jest stałe

$$n_C = \text{const}.$$

W takiej sytuacji układ nie jest już w stanie równowagi.

Oznaczmy przez J_z - strumień cząsteczek znaczonych przez powierzchnię $z = \text{const}$

$$J_z = \frac{\Delta N_1}{\Delta S \cdot \Delta t}$$

Strumień cząsteczek – liczba cząsteczek przechodzących przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu

Podobnie jak poprzednio możemy zapisać

$$J_z = \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z-\lambda) - \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z+\lambda) = -\frac{1}{3}\bar{v}\lambda\frac{\partial n_1}{\partial z}$$

$$\boxed{J_z = -D\frac{\partial n_1}{\partial z}}$$

Powyższe równanie to jednowymiarowe równanie samodyfuzji.

D – współczynnik samodyfuzji

Dla gazu rozrzedzonego $D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda$

$$D = \frac{1}{6}\frac{1}{p\pi d^2}\sqrt{\frac{(kT)^3}{m}}$$

$$D \sim \frac{1}{n} \sim \frac{1}{p} \qquad \text{dla } T = \text{const}$$

$$D \sim T^{3/2} \qquad \text{dla } p = \text{const}$$

dla N_2 w temperaturze $T = 273$ K
i pod ciśnieniem $p = 1$ atm
$D = 0{,}185 \cdot 10^{-4}\ \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}$

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{n \cdot m} = \frac{1}{\rho}$$ gdzie ρ - jest gęstością gazu

Rzeczywista wartość stosunku

$$\frac{D/\eta}{\rho} \in (1.3, 1.5)$$