

TRANSPORTFOLYAMATOK FENOMENOLOGIKUS LEÍRÁSA

Transzportfolyamatok összefoglalása

A transzportfolyamatok táblázatos összefoglalása: RM. 8.1. táblázat

jelenség	termodinamikai erő	áramló mennyiség	áram	vezetési együttható	egyenlet
elektromos áram	$-\frac{\partial\phi}{\partial x}$	q	$\frac{dq}{dt}$	K	$\frac{dq}{dt} = -KA \frac{d\phi}{dx}$ Ohm-törvény
hővezetés	$-\frac{\partial T}{\partial x}$	Q	$\frac{dQ}{dt}$	λ	$\frac{dQ}{dt} = -\lambda A \frac{dT}{dx}$ Fourier-törvény
diffúzió	$-\frac{\partial\mu}{\partial x}, -\frac{\partial c}{\partial x}$	n	$\frac{dn}{dt}$	D	$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$ Fick törvény
viszkózus áramlás	$-\frac{\partial v}{\partial x}$	I	$\frac{dI}{dt}$	η	$\frac{dI}{dt} = -\eta A \frac{dv}{dx}$ Newton törvény
kémiai reakció	$-\frac{\partial G}{\partial x}$	n	$\frac{dn}{dt}$	k	$\frac{d\xi}{dt} = kc$ sebességi egyenlet

8.1. táblázat: Példák a linearitási törvényre

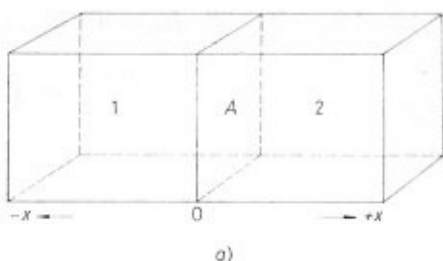
Vegyük észre:

1. egydimenziós tárgyalás
2. a felület az egyenlet jobb oldalán szerepel
3. az első négy esetben térbeli áramlásról van szó, a kémiai reakciók esetében nincs térbeli áramlás
4. az első három esetben skalár típusú mennyiség áramlik (elektromos töltés, energia, anyag), a viszkózus áramlásnál egy vektor mennyiség, az impulzus, áramlásáról van szó.

TRANSPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: A DIFFÚZIÓ

A diffúzió jelensége

Adott hőmérsékleten a kémiai potenciál inhomogenitása következtében fellépő komponensáram.

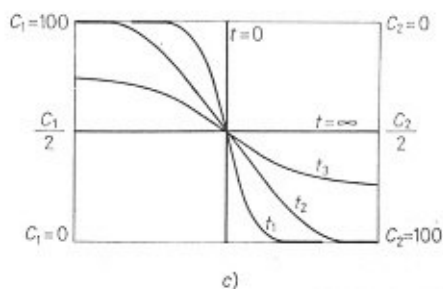
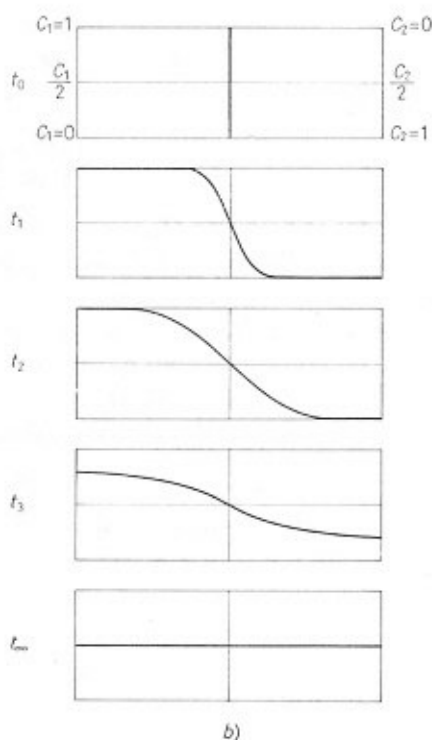


A kémiai potenciál inhomogenitása (első közelítésben) a koncentráció inhomogenitását is jelenti (ld. a kémiai potenciál összetétel-függését). Ezért szemléltessük a komponensek áramlását az alábbi egydimenziós ábrán:

ÁBRA: Berecz 2.3.13. ábra

Mit látunk? Koncentráció-idő profilokat.

Példa: két egymással elegyedő folyadék diffúziója (keveredése), oldat + oldószer keveredése



Fick I. törvénye és az Onsager törvény

A diffúziót Fick I. törvényével írjuk le. Egy dimenzióban:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_x = -DA\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t.$$

Általános alakja:

$$\mathbf{J}_n^k = -D\nabla c_n^k,$$

azaz a k -ik komponens anyagmennyiség fluxusa (fluxus sűrűsége) egyenesen arányos a k -ik komponens a koncentrációjának gradienseivel.

Vessük össze ezt az egyenletet az anyagtranszportra vonatkozó Onsager-egyenlettel (egydimenziós kezelés):

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = L_m \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right).$$

Természetesen az anyagmennyiség változását egy adott lokális régióban, egy adott időpillanatban vizsgáljuk (lásd alsó indexek a Fick I. törvényben).

Differenciálási szabályok alkalmazásával:

$$\nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{\nabla \mu}{T} + \frac{\mu \nabla T}{T^2}.$$

Állandó hőmérsékleten

$$\nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{\nabla \mu}{T}.$$

Az anyagtranszport hajtóereje állandó hőmérsékleten a kémiai potenciál gradienseinek és a hőmérséklet hányadosának mínusz egyszerese.

Egydimenziós esetben, használva a kémiai potenciál összetétel-függését leíró

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(c / c^\circ)$$

egyenletet (az aktivitást koncentrációval közelítettük), a

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{RT \frac{\partial}{\partial x} \ln(c / c^\circ)}{T} = -\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x}$$

összefüggést kapjuk. Így az

$$\frac{1}{A} \left(\frac{dn}{dt} \right)_x = -L_{nn} \frac{R}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t$$

összefüggés alapján megkapjuk a lineáris koefficiens és a diffúziós együttható (D), kapcsolatát:

$$D = L_{nn} \frac{R}{c}.$$

Diffúzió esetén az entrópiatermelés sebességét is felírhatjuk (a keresztfeffektusok elhanyagolásával):

$$\frac{ds}{dt} = \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) \cdot \left[\frac{1}{A} \left(\frac{dn}{dt} \right) \right].$$

Diszkrét rendszerekre (két alrendszer, 1 és 2, $-dn_1 = dn_2$):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dn_2}{dt} \left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right).$$

A diffúzió értelmezése egy egyszerű modellen

- A keresztmetszetű cső, diffúzió. RM. 8.1. ábra
- A diffundáló anyag koncentrációja a cső mentén egy tetszőlegesen kiválasztott keresztmetszetenél legyen c .
- Csak azok a részecskék jutnak át ezen a felületen dt idő alatt, melyek $ds = vdt$ távolságnál közelebb vannak a felülethez (s az út, v a cső tengelyével párhuzamos sebességkomponens).
- Ennek az útnak $Ads = Avdt$ térfogatelem felel meg.
- A térfogatelem részecskeszám: $dn = cAvdt$
- Időegység alatt ezen a térfogaton áthaladó részecskék száma: $\frac{dn}{dt} = cAv$.
- Mi a sebesség (v)?
Közelítés: a Stokes-törvény, mely megadja egy makroszkopikus, v sebességgel haladó, r sugarú gömb, η viszkozitású folyadékban történő mozgására a súrlódási erőt (tengelyirányú komponens):

$$F_s = -6\pi\eta rv$$

Egyenletes sebesség esetén a részecskére ható hajtóerő (ami a transzportért felelős!) és a súrlódási erő (ellentétes előjellel) megegyezik:

$$F_h = 6\pi\eta r_h v$$

ahol F_h a termodinamikai hajtóerő, r_h , pedig a részecske effektív sugara, az ún. hidrodinamikai sugár.

Megjegyzés: csak akkor alkalmazható, ha a diffundáló részecskék hidrodinamikai sugara sokkal nagyobb az oldószer részecskék átlagos sugaránál.

- Láttuk már, hogy a termodinamikai hajtóerő állandó hőmérsékleten:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x}.$$

- Dimenzióanalízis alapján, az egy részecskére ható *mechanikai* erő:

$$F_h = -\frac{kT}{c} \frac{\partial c}{\partial x}.$$

- Így a részecske sebessége:

$$v = -\frac{1}{6\pi\eta r_h} \frac{kT}{c} \frac{\partial c}{\partial x}.$$

- Ebből az A felületen időegység alatt áthaladó részecskeszám:

$$\frac{dn}{dt} = -A \frac{kT}{6\pi\eta r_h} \frac{\partial c}{\partial x}$$

- A modell alapján a diffúzióállandó kifejezése:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_h}$$

- Vigyázat! Ez nem a Fick I. törvény levezetése!

Fick II. törvénye

A tér egy adott pontján a koncentráció változik az idő függvényében:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t.$$

A törvény a Fick I. törvény felhasználásával könnyen levezethető a tömegmegmaradás folytonossági egyenletéből:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_m^k(\mathbf{r}, t) = -\nabla \mathbf{J}_m^k(\mathbf{r}, t).$$

Ugyanis a moláris tömeggel történő osztás a koncentrációra vonatkozó folytonossági egyenletet eredményezi

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^k(\mathbf{r}, t) = -\nabla \mathbf{J}_n^k(\mathbf{r}, t).$$

Fick I. törvényének általános alakját

$$\mathbf{J}_n^k = -D \nabla c_n^k$$

a folytonossági egyenletbe helyettesítve kapjuk Fick II. törvényét, a diffúzió egyenletet:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^k(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 c_n^k,$$

vagy explicit módon kiírva

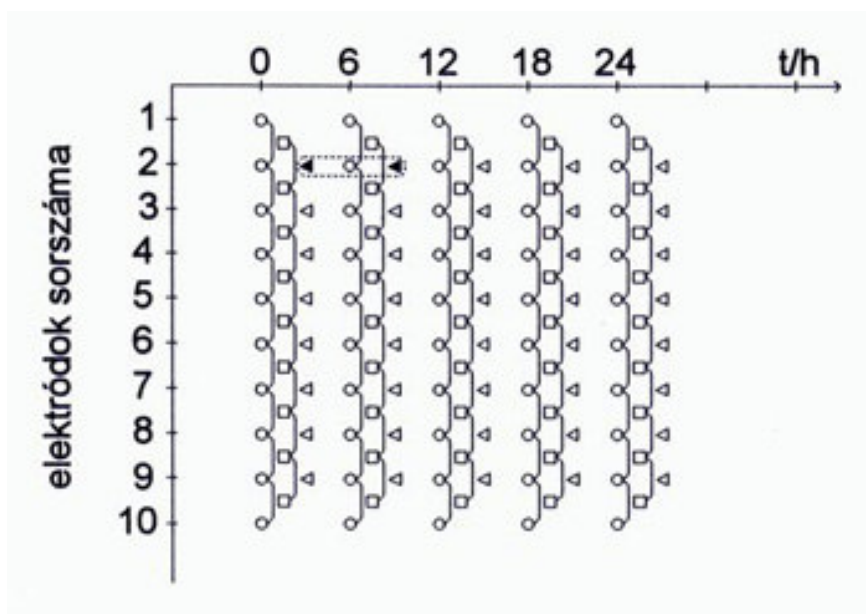
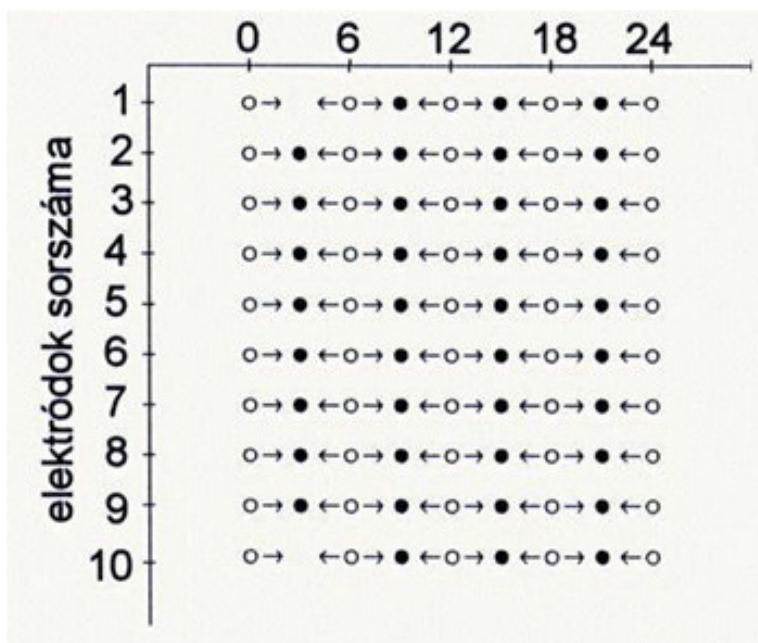
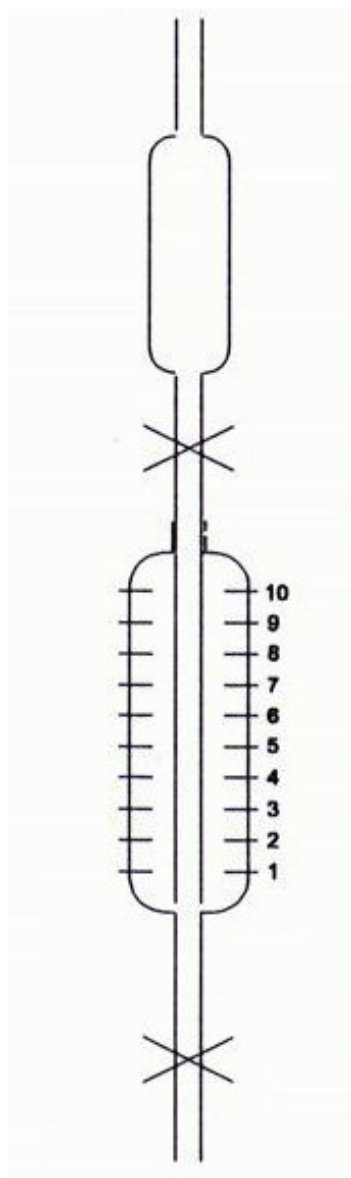
$$\left(\frac{\partial c_n^k(\mathbf{r}, t)}{\partial t}\right)_\mathbf{r} = D \left[\left(\frac{\partial^2 c_n^k(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2}\right)_t + \left(\frac{\partial^2 c_n^k(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2}\right)_t + \left(\frac{\partial^2 c_n^k(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2}\right)_t \right].$$

Az egyenlet egy dimenzióban (x irányban) a fenti módon leegyszerűsödik.

A Fick II. törvénye egyszerű értelmezése: RM. Jegyzet.

A diffúziós együttható mérése relatíve könnyen kivitelezhető Fick II. törvénye segítségével. Egy diffúziós cső mentén a távolság és az idő függvényében egy olyan fizikai mennyiség mérésére van szükség, mely egyértelmű kapcsolatba hozható a koncentrációval. Ilyen az elektromos vezeték.

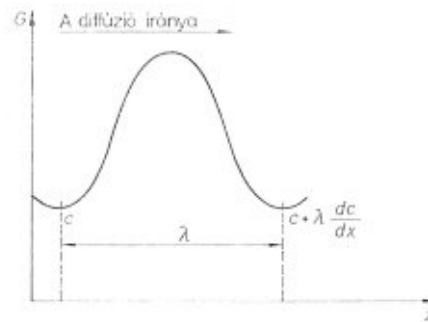
ÁBRA: Kísérlet



A diffúzió jelenségének leírása folyadékokban a lyukmodell alapján

- Diffúzió: diffundáló részecske átugrása egy szomszédos folyadéküregebe (vakancia).
- A folyamat: $A_{\text{vakancia},1} \rightarrow A_{\text{vakancia},2}$
- A részecske potenciális energiája a távolság, mint független változó függvényében egy maximumon halad keresztül, a folyadéküregekben energiája ennél kisebb.
- A részecske egy energiagáton halad keresztül, melynek magassága ΔE^\ddagger . Ez a diffúzió aktiválási energiája.

ÁBRA: Berecz 2.3.17



2.3.17. ábra. A diffúzió mechanizmusának értelmezéséhez

- A diffúziós együttható a modell segítségével:

$$D = \frac{kT}{\lambda\eta},$$

ahol λ a vakanciák közötti átugrás során megtett távolság, η a közeg viszkozitása.

- Ha érvényes a Boltzmann-eloszlás, akkor a diffúziós együttható hőmérsékletfüggése:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{kT}\right).$$

D növekszik a hőmérséklettel!

- A két egyenlet konzisztens, a viszkozitás a hőmérséklet növekedésével csökken!

Gázok diffúziója

A diffúziós együttható ideális gázokra

$$D = \frac{1}{3} \lambda_g \bar{v}$$

ahol \bar{v} az ideális gáz részecskéinek átlagsebessége,

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^3 e^{-mv^2/2kT} dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2},$$

λ_g pedig az úgynevezett közepes szabad úthossz (ld. később):

$$\lambda_g = \frac{kT}{p\pi d\sqrt{2}}.$$

Az egyenlet diszkussziója:

- D függése a tömegtől,
- a nyomástól állandó hőmérsékleten, és
- a hőmérséklettől állandó térfogaton.

TRANSPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: A HŐVEZETÉS

Az Fourier-egyenletet láttuk már az Onsager egyenletekkel való összehasonlításban.

$$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\lambda \nabla T$$

A hővezetési együttható és a lineáris Onsager koefficiens kapcsolata:

$$\frac{1}{T^2} L_{UU} = \lambda$$

Szintén megmutattuk az entrópiatermelés sebességét az energia transzport során. Folytonos rendszerekre:

$$\frac{ds}{dt} = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \left[\frac{1}{A} \left(\frac{dU}{dt} \right) \right].$$

Diszkrét rendszerekre (két alrendszer, 1 és 2, $-dQ_1 = dQ_2$):

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dQ_2}{dt} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Gázok hővezetési együtthatója (kinetikus gázelmélet segítségével):

$$\lambda = \frac{1}{3} \lambda_g \bar{v} \frac{C_V n}{V}.$$

Diszkusszió:

- λ függése a tömegtől,
- a nyomástól állandó hőmérsékleten, és
- a hőmérséklettől állandó térfogaton.

TRANSPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: AZ ELEKTROMOS ÁRAM

Ha két térbeli ponton az elektromos potenciál nem egyezik meg, akkor a két pont között elektromos töltések transzportja, elektromos áram keletkezik. A jelenséget az Ohm-törvény írja le:

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla \phi .$$

Az Ohm-törvény egy dimenzióban:

$$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\kappa \frac{d\phi}{dx}$$

A töltésáram hajtóereje az elektromos potenciál gradiense, mely elindítja a megfelelő extenzív mennyiség, az elektromos töltés áramát.

A mennyiségek:

ϕ : az elektromos potenciál, mértékegysége: V.

$d\phi/dx$: elektromos térerősség (x irányú komponense), mértékegysége: V/m

q : elektromos töltés, mértékegysége: C.

dq/dt : elektromos áram (I), mértékegysége: A.

κ : fajlagos vezetés, mértékegysége: $S \cdot m^{-1}$.

Az Ohm-törvény könnyen átalakítható az elektrosztatikából jól ismert $R=U/I$ alakra! Ld. RM. Jegyzet.

Az Onsager-egyenlettel való kapcsolathoz idézzük fel az összefüggést:

$$-\frac{\phi}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_{U, V, n} .$$

Ezért az Onsager-féle egyszerű (kereszteffektusoktól mentes) lineáris összefüggésből

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \nabla F_q ,$$

$$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = L_{qq} \nabla \left(-\frac{\phi}{T} \right).$$

Állandó hőmérsékleten:

$$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -L_{qq} \frac{\nabla \phi}{T}.$$

Ezért a lineáris koefficiens:

$$\kappa = \frac{L_{qq}}{T}.$$

Az entrópiatermelés sebessége hasonlóan kezelhető a korábbiakhoz. Folytonos rendszerekre:

$$\frac{ds}{dt} = \nabla \left(-\frac{\phi}{T} \right) \cdot \left[\frac{1}{A} \left(\frac{dq}{dt} \right) \right].$$

Diszkrét rendszerekre (két alrendszer, 1 és 2, $-dq_1 = dq_2$):

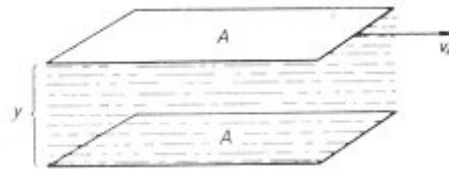
$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dq_2}{dt} \right) \left(\frac{\phi_1 - \phi_2}{T} \right).$$

Részletes tárgyalás: egyensúlyi és nem-egyensúlyi az elektrokémia részben!

TRANSPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: AZ IMPULZUS TRANSPORTJA

A jelenség értelmezése

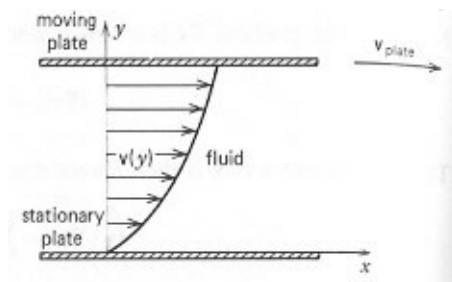
ÁBRA: Berecz 2.3.1.



2.3.1. ábra. A viszkozitás értelmezéséhez

- Két párhuzamos y távolságra elhelyezkedő lemez, közte folyadék. A felső lemezt mozgatjuk egyenletes sebességgel.
- A folyadék mozog, felső rétegtől lefelé egyre csökkenő sebességgel.
- Miért kezdenek mozogni az alsóbb folyadékrétegek? A felsőbb folyadékrétegek felől impulzus adódik át az alsóbb rétegeknek.

ÁBRA: Berry-Rice-Ross: Physical Chemistry



- Az impulzus átadásának iránya a folyadék mozgására merőleges.
- A lemez mozgatásához szükséges erő stacionárius állapotban megegyezik az ellenkező irányú súrlódási erővel.
- A súrlódási erő arányos a lemez felületével (A), a mozgási sebességnek (v_x) a mozgás irányára merőleges gradiensevel (dv_x/dy), az arányossági tényező a viszkozitás:

$$F_{s,x} = -\eta A \frac{dv_x}{dy}$$

- Newton II. törvénye szerint:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$$

- Így a fenti egyszerűsített esetben:

$$\frac{1}{A} \frac{dp_x}{dt} = -\eta \frac{dv_x}{dy}$$

- A vezetési együttható a viszkozitás (dinamikai viszkozitás).
Mértékegysége: Pa·s

- Kinematikai viszkozitás: $\nu = \frac{\eta}{\rho}$. Mértékegysége: m^2s^{-1} .

- Figyelem!

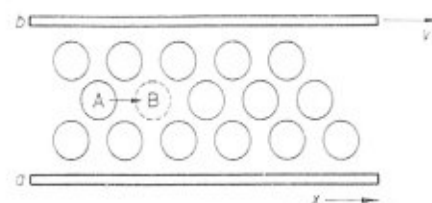
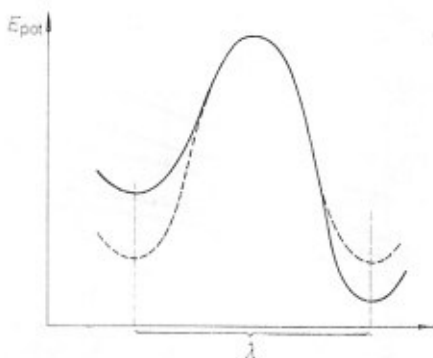
- az impulzus nem skalár, hanem vektor (az energia, a tömeg, a töltés skalárok).
- Általános esetben az impulzusvektor egy komponense transzportjának leírásához a háromdimenziós térben három egyenlet, egy vektoregyenlet szükséges.
- A teljes háromdimenziós impulzus vektor transzportjának leírásához kilenc (!) egyenlet szükséges! A kezelés már nem vektorokkal, hanem tenzorokkal történik. Az impulzus fluxusát egy tenzor írja le!

Folyadékok viszkozitása

A lyukelméletből (összehasonlítható molekulaméret, ld. diffúzió!):

$$\eta = \frac{kT}{\lambda D}$$

ÁBRA: Berecz 2.3.4.



2.3.5. ábra. A viszkózus folyás értelmezéséhez

2.3.4. ábra. A viszkózus folyás értelmezéséhez

A potenciálgörbék eltorzulnak, a jobbra ható erő következtében megnő a jobbról-balra való ugrás valószínűsége az ellenkező irányú ugrására.

Az elméletből levezetett hőmérsékletfüggés:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E^\ddagger}{kT}\right),$$

azaz a viszkozitás a hőmérséklet növekedésével exponenciálisan csökken.

A viszkozitás mérése folyadékokban:

- Ostwald-féle viszkoziméterek
- Höppler-féle viszkoziméterek

Gázok viszkozitása (kinetikus gázelmélet):

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda_g \bar{v} C m$$

C : részecskeszám koncentráció

Függése: m -től, p -től, T -től, λ -tól.

TRANSPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: KÉMIAI REAKCIÓK

A transzportfolyamatok egy speciális (egyszerű) esete a kémiai reakciók lezajlása.

Az entrópia fundamentális egyenletéből

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i - \frac{\phi}{T} dq$$

az anyagmennyiség változásához tartozó

$$- \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

tag egy általános

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

kémiai reakció esetén a reakcióextenzitás figyelembe vételével a

$$- \sum_B \frac{\nu_B \mu_B}{T} d\xi$$

taggá egyszerűsödik.

Ez a tag akkor is entrópia termeléséhez vezet, ha *nincs* a tér két pontja között transzportálódó mennyiség. Azonban az anyagmennyiség változhat skalárisan is, azaz a tér egyetlen pontjában (mindenhol azonosan) kémiai reakciók által!

Az entrópia termelés sebessége ekkor egyszerűbben kifejezhető mint a korábbiakban. Állandó U , V és q mellett:

$$dS = - \sum_B \frac{\nu_B \mu_B}{T} d\xi,$$

vagy dt -vel osztva

$$\frac{dS}{dt} = - \sum_B \frac{\nu_B \mu_B}{T} \frac{d\xi}{dt}.$$

A $\frac{d\xi}{dt}$ differenciálhányadost definíciószerűen a kémiai reakciók sebességének nevezzük. Ha behelyettesítjük a reakció szabadentalpia változását a fenti egyenletbe, megkapjuk a kémiai reakció entrópia termelésének sebességét.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\Delta_r G}{T} \frac{d\xi}{dt}.$$

Az extenzív mennyiség „áramát”, a kémiai reakciót tehát, a $-\frac{\Delta_r G}{T}$ általánosított erő indítja el, és tartja fenn.

TRANSPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: KERESZTEFFEKTUSOK

A transzport folyamatokra vonatkozó Onsager-féle lineáris összefüggés:

$$J_k = \sum_j L_{jk} \nabla F_j,$$

vagy részletesebben

$$J_k = L_{1k} \nabla F_1 + L_{2k} \nabla F_2 + \dots + L_{kk} \nabla F_k + \dots.$$

A k -ik extenzív mennyiség transzportjához a rendszer összes intenzív mennyiségének gradiense hozzájárul. A k -ik tulajdonság transzportjában azt a hozzájárulást, mely a nem k -ik mennyiséghez tartozó általános erők hozzájárulásaként jön létre, keresztteffektusnak nevezzük.

Néhány nevezetes keresztteffektus összefoglalása: RM. Jegyzet 8.2. táblázat

Az extenzív mennyiség árama	Az intenzív mennyiség gradiense (termodinamikai hajtóerő)		
	$\frac{dT}{dx}$	$\frac{d\varphi}{dx}$	$\frac{d\mu}{dx}$
$\frac{dQ}{dt}$	hővezetés	Peltier-effektus	Dufour-effektus
$\frac{dq}{dt}$	Seebeck-effektus (termoelektromosság)	elektromos áram	elektrokémiai jelenségek, pl. koncentrációs elem
$\frac{dn}{dt}$	termodiffúzió	elektroforézis, elektrolízis	diffúzió

8.2. táblázat: A keresztteffektusok

A legegyszerűbb esetben két hajtóerő működik közre:

$$J_1 = L_{11} \nabla F_1 + L_{21} \nabla F_2$$

$$J_2 = L_{12} \nabla F_1 + L_{22} \nabla F_2$$

A reciprocitási reláció szerint:

$$L_{12} = L_{21}$$

Példák áttekintése: RM. jegyzet