

10 A TRANSPORTFOLYAMATOK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE

Egy termodinamikai rendszer állapota lehet időben állandó, vagy változó. Az időben állandó rendszereket két nagy csoportra oszthatjuk: **egyensúlyban lévő rendszerekre** és **stacionárius rendszerekre**. Ez utóbbiak nincsenek termodinamikai egyensúlyban, ezért időbeli állandóságukat külső beavatkozással kell fenntartani.

A nemegyensúlyi termodinamikai rendszerek alapvető tulajdonsága az egyensúlyra való törekvés. Ez a folyamat az intenzív állapotjelzők (hőmérséklet, nyomás, kémiai potenciál) térbeli eloszlásának megváltozásával jár együtt. Egyensúlyi állapotban ezeknek a mennyiségeknek az eloszlása homogén, azaz értékük a rendszer minden pontjában azonos. Ha ez a feltétel nem teljesül, akkor olyan kiegyenlítődési folyamat indul el, amely az intenzív állapotjelzők inhomogenitásának mértékét csökkenteni igyekszik. Például eltérő hőmérsékletű testek kölcsönhatása hőmérséklet-kiegyenlítődést eredményez. A termodinamikai egyensúlyban a hőmérséklet a rendszer minden pontjában azonos. Ugyanez mondható el a nyomásról (a mechanikai feszültségről) és a kémiai potenciálról is.

Az intenzív állapotjelzők kiegyenlítődésére való törekvése maga után vonja az extenzív jellegű mennyiségek áramlását. Például a hőmérséklet kiegyenlítődési folyamatban energia áram lép fel, a belső energia áramlik a melegebb helyéről a hidegebb irányba. Eltérő kémiai potenciálú rendszerekben (oldatban) anyagáram jön létre, a nagyobb kémiai potenciálú (nagyobb koncentrációjú) helyről komponens áramlik a kisebb kémiai potenciállal (kisebb koncentrációval) rendelkező helyre.

Azokat a folyamatokat, amelyek során energia, anyag, töltés vagy valamilyen más extenzív jellegű mennyiség egyik helyről egy másik helyre jut el, **transzportfolyamatoknak** nevezzük. A transzportfolyamatok jellemzésénél alapvető fontosságú mennyiségek: az extenzív mennyiség **árama** és az áramot létrehozó **termodinamikai hajtóerő**.

Az extenzív mennyiségek áramát az áramsűrűséggel (fluxussal) jellemezhetjük. Ez megadja a szóban forgó mennyiség egységnyi keresztmetszeten történő áthaladásának mértékét egységnyi idő alatt. Az i -edik extenzív mennyiségre vonatkozó áramsűrűség:

$$j_i = \frac{1}{A_s} \frac{dE_i}{dt} \quad (10.1)$$

ahol A_s az áram irányára merőleges felület nagyságát jelöli.

Mivel az áramot nemcsak nagysága, hanem iránya is jellemzi, ezért az áramsűrűség vektor mennyiség. A következőkben néhány, a későbbiekben vizsgált extenzív mennyiség áramsűrűségének jelét és dimenzióját adjuk meg:

komponensáram sűrűség: $\mathbf{j}_n [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$,

energiaáram sűrűség: $\mathbf{j}_u [\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}]$,

impulzusáram sűrűség: $j_i [\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}]$.

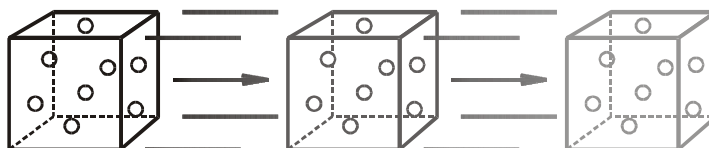
töltésáram sűrűség: $\mathbf{j}_q [\text{Coulomb} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$

A transzportfolyamatokat megkülönböztethetjük aszerint, hogy együtt járnak-e makroszkopikus mozgással vagy sem. Eszerint beszélhetünk **áramlásos (konvektív)** és **vezetéses (konduktív)** transzportfolyamatokról.

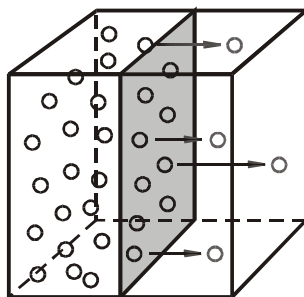
Áramlás esetén a fázisok mozognak. Ha a vizsgált termodinamikai test \mathbf{v} áramlási sebességgel változtatja a helyét, akkor vele együtt mozog az összes extenzív jellegű mennyiség is. A konvektív áramsűrűség ekkor a szóban forgó extenzív mennyiség sűrűségének és az áramlási sebességnek a szorzata:

$$j_i^k = \rho_i v \quad (10.2)$$

ahol ρ_i az i -edik extenzív mennyiség sűrűségét jelöli. Konvektív transzportfolyamatokkal folyadékok és gázok áramlási tulajdonságainak tárgyalásánál találkozunk.



konvektív anyagtranszport: molekulahalmaz együttes



konduktív anyagtranszport: részecskék elmozdulása nyugvó

10.1.ábra: A konvektív (a) és konduktív (b) áramlás szemléltetése

Vezetéses transzportnál maga a fázis nyugalomba van, csak az extenzív mennyiségek áramolhatnak. Ilyen konduktív transzportfolyamat a hővezetés és a diffúzió.

Transzportfolyamatok nem csak homogén fázisban, hanem heterogén rendszerek esetén, a fázisok között is lejátszódhatnak. **Átadásos transzportról** beszélünk, ha az extenzív mennyiségek határfelületen keresztül áramlanak.

Transzportfolyamatok leírásakor a mérlegegyenletek alapvető szerepet játszanak.

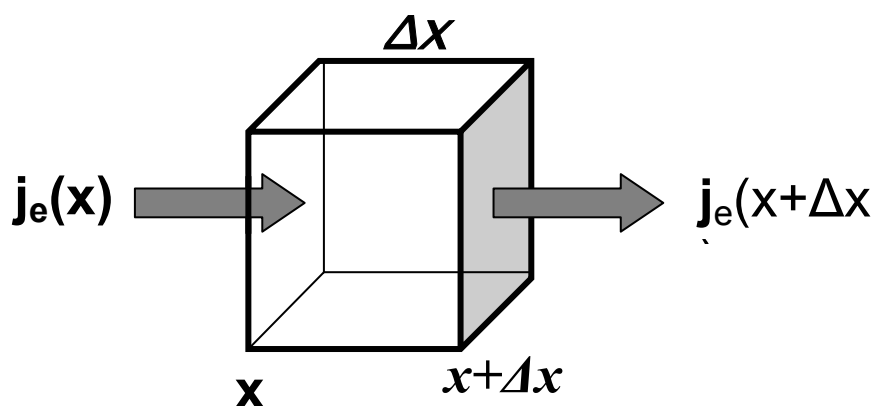
10.1 Globális és lokális mérlegegyenletek

Képzeljünk el egy tetszőleges makroszkopikus méretű termodinamikai rendszert, amely környezetével A_s nagyságú felületen keresztül érintkezik. A felület szigetelő tulajdonságaitól most eltekintünk, úgy vesszük, hogy rajta keresztül mindenféle áram lehetséges. Válasszunk ki egy tetszőleges E_i extenzív mennyiséget. Ennek értéke csak annak következtében változhat, hogy a rendszeren belül forrása, nyelője, illetve a rendszer felületén keresztül árama van. Forrással, illetve nyelővel leggyakrabban reaktív rendszereknél találkozunk, amikor valamelyik komponens keletkezik (forrás), vagy fogy (nyelő). A mérlegegyenlet bármely extenzív mennyiségre a következő alakú:

$$\frac{dE_i}{dt} = Q + I \quad (10.3)$$

Ahol Q jelöli a forrást (negatív értéknél a nyelőt) és I felel meg az extenzív mennyiség áramának. Megmaradó extenzív mennyiségek esetén Q mindig zérus. Az áramot pozitívnak tekintjük, ha az extenzív mennyiség a környezetből rendszerbe áramlik, negatívnak pedig az ellentétes folyamat során. Mivel a fenti egyenlet a teljes rendszerre vonatkoztatva adja meg a mérleget, ezért ezt szokás **globális**, vagy **integrális mérlegegyenletnek** nevezni.

Gyakran megelégszünk a globális mérlegegyenlet felállításával. Amikor csak a homogén rendszert ért külső hatásokra vagyunk kíváncsiak, és nem kell a rendszer belső állapotváltozásainak helyfüggését vizsgálnunk, az integrális mérlegegyenleteket használjuk. Természetesen annyi mérlegegyenletre van szükségünk, ahányfajta egymástól független kölcsönhatásban vesz részt a rendszer a környezetével.



10.2 ábra: Elemi térfogaton x irányába egy extenzív mennyiség áramlik.

Lokális leírásnál arra a kérdésre keressük a választ, hogy egy adott helyen hogyan változik egy tetszőleges extenzív mennyiség sűrűsége az idő függvényében. A $\rho(r,t)$ sűrűség függvény meghatározásához az áramló komponensre vonatkozó lokális mérlegegyenletet használjuk fel. Az egyszerűség kedvéért vizsgáljunk meg

egy egyirányú folyamatot az x hely koordináta környezetében. Vegyünk egy olyan képzeletbeli kockát, amelynek Δx nagyságú az élhossza, és x irányban két $A_s = (\Delta x)^2$ nagyságú, egymástól Δx távolságban lévő párhuzamos felületet határolja. Vizsgáljuk meg egy tetszőleges megmaradó extenzív mennyiség áramlásának következményét a $(\Delta x)^3$ térfogatú kockában. A megmaradás itt azt jelenti, hogy a vizsgált térrészben sem forrás, sem pedig nyelő nincs, azaz $Q=0$.

E térrészben történő változások csak a $j_E(x)$ belépő, valamint a $j_E(x + \Delta x)$ kilépő áramsűrűségtől függenek. Akkor nincs változás, ha az x helyen belépő $j_E(x)$ és az $x + \Delta x$ helyen kilépő $j_E(x + \Delta x)$ áramsűrűség megegyezik. Az extenzív mennyiségre felírható mérlegegyenlet az 1.3-as összefüggés alapján:

$$\left. \frac{dE_i}{dt} \right|_{aV \text{ térfogata}} = I = A_s [j_E(x) - j_E(x + \Delta x)] \quad (10.4)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet és fejezzük ki az A_s felületet a kocka élhosszával. Ekkor

$$\left. \frac{dE_i}{dt} \right|_{aV \text{ térfogata}} = -(\Delta x)^2 [j_E(x + \Delta x) - j_E(x)] \quad (10.5)$$

Mivel az extenzív mennyiség sűrűsége $\rho_E = E_i / V = E_i / (\Delta x)^3$, a lokális változás:

$$\frac{d\rho_E}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dE_i}{dt} = \frac{1}{(\Delta x)^3} \cdot \frac{dE_i}{dt} \quad (10.6)$$

A fenti két egyenlet összevonásával kapjuk, hogy

$$\frac{d\rho_E}{dt} = -\frac{j_E(x + \Delta x) - j_E(x)}{\Delta x} \quad (10.7)$$

Vegyük észre, hogy ennek az egyenletnek a jobb oldala a $\Delta x \rightarrow 0$ határesetben $j_E(x)$ függvény x koordináta szerinti differenciáhányadosa. Mivel az áramsűrűség vektor, ezért ennek x irányban vett parciális deriváltja az áramsűrűség divergenciájának x irányú komponense.

Az eddig elmondottakat mindhárom irányra (x , y és z) általánosíthatjuk, és a minden határon túli finomítás után azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = -\nabla j_E = -\text{div } j_E \quad (10.8)$$

ahol ∇ szimbólum jelentése Descartes féle derékszögű koordinátákkal kifejezve:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z \quad (10.9)$$

e_x , e_y és e_z az egyes koordinátairányokba mutató egységvektorokat jelöli. A fenti parciális deriváltakból képzett összeget a szakirodalomban gyakran ∇ "nabla" differenciál operátornak nevezik. Az (10.8)-as differenciális mérlegegyenletet - amely csak akkor érvényes, ha a rendszerben nincs forrás vagy nyelő és nincs konvektív áram. Ha ezen utóbbiakat is figyelembe akarjuk venni, akkor az **általános kontinuitási** vagy **transzportegyenlethez** jutunk:

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} + \operatorname{div} (j_E + j_E^k) = q_E \quad (10.10)$$

ahol q_E a forráshoz, vagy nyelőhöz tartozó áramsűrűség. A fenti egyenlet lesz majd minden további transzportfolyamat leírásának alapja.

Több olyan mennyiség van, amelyekhez nem tartozhat forrás, vagy nyelő. Ezek az un. **megmaradó mennyiségek**, mint például az energia, tömeg és impulzus. Az általánosított transzportegyenlet megmaradó mennyiségekre alkalmazható formája, ha csak konvektív áram van ($q_E = 0$ és $j_E^k = 0$):

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = -\operatorname{div} j_E \quad (10.11)$$

Ezt az egyenletet használjuk majd a diffúzió, a hővezetés és az impulzus-transzport leírásánál.

10.2 A termodinamikai hajtóerő

*Az extenzív mennyiségek konvektív áramát az intenzív mennyiségek inhomogenitása (térbeli különbözősége) idézi elő. Tanulmányaink során, már talákoztunk ilyen esetekkel. Például az elektromos áram, I - az **Ohm törvény** szerint - arányos a feszültséggel, azaz a potenciál különbséggel:*

$$I = \frac{1}{R} U = \frac{1}{R} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (10.12)$$

ahol φ_1 és φ_2 két különböző helyen mért elektromos potenciált, R pedig az ellenállást jelöli.

A **Darcy féle szivárgási törvény** szerint a térfogatáram, I_v a nyomáskülönbséggel arányos

$$I_v = A_v (p_1 - p_2) \quad (10.13)$$

ahol p_1 és p_2 két különböző helyen mért nyomás, A_v pedig a térfogat vezetési vagy szivárgási tényező. Mindkét példánál a folyamat hajtóereje egy intenzív jellegű mennyiség térbeli különbözősége, inhomogenitása.

A fenti két, valamint sok más tapasztalati példa alapján levonható azt a következtetés, hogy minden egyes extenzív mennyiség áramát a hozzá tartozó intenzív mennyiség inhomogenitásának mértékét kifejező X_i **termodinamikai erő** és az L_i **vezetési tényező**, szorzatával fejezhetjük ki.

$$I_i = L_i \cdot X_i \quad (10.14)$$

Ez az Ohm-törvényhez hasonló összefüggés csak a termodinamikai egyensúly közelében használható. Az egyensúlytól távoli rendszereknél ez az áram és a hajtóerő között fennálló lineáris kapcsolat már érvényét veszti.

Az 10.1 táblázatban foglaljuk össze néhány fontosabb konduktív transzportfolyamathoz tartozó extenzív és intenzív mennyiséget.

10.1. táblázat: Transzportfolyamatok termodinamikai hajtóereje

Transzport folyamat	Extenzív mennyiség	Intenzív mennyiség	Termodinamikai erő
Diffúzió □	kémiai komponens □	kémiai potenciál □	$-\nabla\mu$ □
Hővezetés	belső energia	hőmérséklet	$-\nabla T$
Impulzustranszport □	impulzus □	sebesség □	$-\nabla v$ □
Töltéstranszport	töltés	elektromos potenciál	$-\nabla\varphi$

A táblázatban a negatív jel arra utal, hogy a hajtóerő nem növelni, hanem csökkenteni akarja az inhomogenitás mértékét, azaz olyan áramot indít el, amely során az extenzív mennyiség a nagyobb intenzitású helyről a kisebb intenzitású hely felé áramlik. Például az energia mindig a melegebb helyről a hidegebb felé áramlik, a molekulák a nagyobb koncentrációjú (kémiai potenciálú) helyről a hígabb tartományba diffundálnak.

A továbbiakban a termodinamikai erővel foglalkozunk. Ez az intenzív mennyiségek térbeli inhomogenitásának mértékétől függ. Ha a rendszer egyensúlyban van, azaz valamennyi jellemző intenzív mennyisége homogén eloszlású, akkor nincs termodinamikai hajtóerő és így makroszkópikus áram sincs. Egy intenzív mennyiség térbeli inhomogenitásának mértékét, a **termodinamikai hajtóerőt** a különböző irányokhoz tartozó térkoordináták szerinti parciális differenciálhányadosok segítségével adhatjuk meg.

$$X_i = -\nabla y_i \quad (10.15)$$

A vektor jellegű nabla ∇ operátor és a jellemző intenzív mennyiség skalár szorzata adja meg az inhomogenitás mértékét, a termodinamikai hajtóerőt.

Amennyiben az y_i intenzív mennyiség skalár mint pl. a hőmérséklet, ebben az esetben ∇T a hőmérséklet **gradiensét** jelöli

$$\nabla T = \text{grad } T \quad (10.16)$$

Ha az intenzív mennyiség vektor mint pl. az áramlási sebesség, akkor a nabla operátorral képzett szorzatát **divergenciának** nevezzük:

$$\nabla v = \text{div } v \quad (10.17)$$

Érdeemes megjegyezni, hogy skalár mennyiség gradiense vektor, míg vektor gradiense skalár. Ezek után felírhatjuk az egyes áramokhoz tartozó áramsűrűségeknek a termodinamikai hajtóerővel való kapcsolatát:

$$\text{komponensáram-sűrűség: } \mathbf{j}_n = -L_n \nabla \mu \quad (10.18)$$

$$\text{energiaáram-sűrűség: } \mathbf{j}_u = -L_u \nabla T \quad (10.19)$$

$$\text{impulzusáram sűrűség: } \mathbf{j}_i = -L_i \nabla v \quad (10.20)$$

$$\text{töltésáram sűrűség: } j_q = -L_q \nabla \varphi \quad (10.21)$$

Nincs áram, ha $\nabla y_i = 0$, vagyis az intenzív mennyiség nem változik a hely függvényében.

10.3 Kereszteffektusok

Számos olyan jelenséget ismerünk, amelynél valamely extenzív mennyiség áramát nemcsak a "hozzátartozó" jellemző intenzív mennyiség inhomogenitása váltja ki, hanem más mennyiségek árama hozza létre. Erre példa a **termodiffúzió**, amikor egyenletes kezdeti koncentráció eloszlás esetén hőmérsékletkülönbség hatására jön létre komponensáram. Ebben az esetben a fő hatás, a hőmérsékletkülönbség (a primér erő) által előidézett energiatranszport. Az energiaáramlás következtében a kezdeti homogén koncentráció eloszlás is megbomlik, mivel az energiával együtt komponensek is áramlanak. Mivel az energia a melegebb helyről a hidegebb felé áramlik, ezért általában a hidegebb hely dúsul fel az oldott anyaggal. A kezdetben egyenletes koncentráció eloszlás helyett koncentráció gradiens alakul ki, amely indukál egy másodlagos termodinamikai erőt, amely **grad** μ -vel arányos. Az energia áramlásával előidézett anyagáramlást **Soret effektusnak** nevezik a szakirodalomban. Létezik e jelenség fordítottja is, amikor anyagáram hoz létre hőmérsékletkülönbséget. E hatást **Dufour effektusnak** nevezik.

Megemlítjük még a **Seebeck effektust** melynek lényege, hogy két különböző fémet egyesítve és az egyiket hevítve, elektromos töltések árama jön létre. Ennek fordítottja a **Peltier hatás**. Ha ugyanilyen fém páron elektromos áramot engedünk át, akkor a fém az áram irányától függően melegszik vagy lehűl. Ezek a felfedezések azt jelentik, hogy **egy extenzív mennyiség áramát nemcsak a "hozzátartozó", hanem valamennyi független intenzív mennyiség inhomogenitása határozza meg**. Más szavakkal **kereszteffektusokra** mindig számítanunk kell. A kereszteffektusokkal előidézett hatások általában kisebbek mint a fő hatás, ezért ezeket gyakran elhanyagoljuk. A 2. táblázatban foglaljuk össze a legfontosabb kereszteffektusokat.

10.2. táblázat: Kereszteffektusok

Primér erő	Főáram	Indukált áram	Szekundér erő	Kereszteffektus
$\text{grad } \varphi$	j_e	j_u	$\text{grad } T$	<i>Peltier</i>
$\text{grad } T$	j_u	j_e	$\text{grad } \varphi$	<i>Seebeck</i>
$\text{grad } T$	j_u	j_n	$\text{grad } \mu_k$	<i>Soret</i>
$\text{grad } \mu_k$	j_n	j_u	$\text{grad } T$	<i>Dufour</i>
$\text{grad } \mu_k$	j_n	j_q	$\text{grad } \varphi$	<i>Diffúziós-potenciál</i>
$\text{grad } \varphi$	j_q	j_n	$\text{grad } \mu_k$	<i>Elektromos-diffúzió</i>
$\text{grad } T$	j_u	j_n	$\text{grad } P$	<i>Termo-mechanika hatás</i>
$\text{grad } P$	j_n	j_u	$\text{grad } T$	<i>Mechano-kalorikus hatás</i>

Az i -edik extenzív mennyiség árama általánosan a következőképpen fejezhető ki:

$$\mathbf{j}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k = \sum_{k=1}^n L_{ik} \nabla y_k \quad (10.22)$$

Az L_{jk} vezetési tényezők azt jelzik, hogy a k -edik intenzív mennyiség inhomogenitása milyen mértékben hat az i -edik extenzív mennyiség áramára. Az L_{ik} együttható értéke a kereszteffektus erősségére jellemző.

A (10.22)-es **Lars Onsager**ről elnevezett összefüggés azt jelenti, hogy **termodinamikai egyensúly csakis akkor lehetséges, ha valamennyi jellemző intenzív mennyiség homogén eloszlású.**

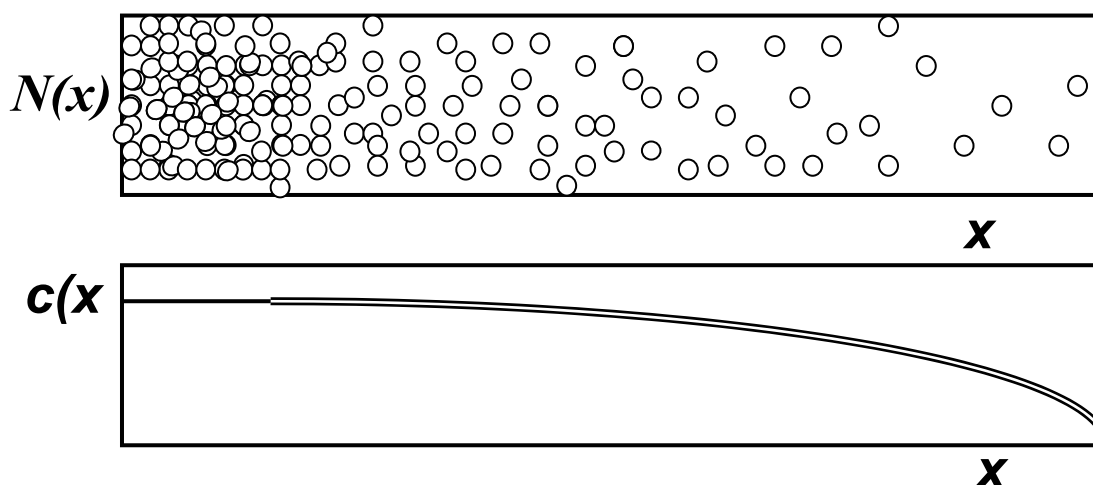
A vezetési áramokra felírt összefüggések csak a fázisok határfelületéig érvényesek. A fázishatárnál ugyanis a legtöbb intenzív mennyiség törést, vagy szakadást mutat. Ezért átadási transzportfolyamatoknál e változást nem lehet folytonos függvényekkel leírni. Átadási áramok termodinamikai hajtóerejét a Δ különbség képző operátorral adjuk meg.

11 A DIFFÚZIÓ

Diffúziónak azt a homogén rendszerben lejátszódó anyagtranszportot nevezzük, amely során kémiai potenciál gradiens hatására komponensáram jön létre. Mivel a kémiai potenciál - az esetek döntő többségében - a koncentráció egyértékű függvénye, azt is mondhatjuk, hogy a diffúzió a nem egyenletes koncentráció eloszlás következménye. A diffúzió alaptörvényei a komponensek áramlásának, valamint lokális koncentrációjának tér- és időbeli változására adnak felvilágosítást. A 7.1-es fejezetben már beszéltünk molekulák mozgásának átlagsebességéről. Megállapítottuk, hogy egy adott irányú (legyen ez az x -irány) mozgás sebességének négyzetes átlaga, (vagy az ebből gyökvonással képzett x -irányú sebesség) hogyan függ a hőmérséklettől és a molekula tömegétől.

$$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (11.1)$$

Az ekvipartíció tétele alapján levezetett fenti összefüggés arra jó, hogy megállapítsuk a molekulák kezdeti – ütközés nélküli – sebességét. Ha például a lizozim nevű fehérjét vizsgáljuk, amelynek molekulatömege $M=14000$, akkor egyetlen molekula tömege $m=14000/N_{Av}=2,3 \cdot 10^{-20}$ g. $k_B T$ értéke $T=300K$ -en $4,14 \cdot 10^{-14}$ g \cdot cm² / sec². Ezekből az értékekből rögtön következik, hogy az átlagsebesség igen nagy, $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 13$ m/sec. Kisebb molekulatömegű anyagoknál ez a sebesség jóval nagyobb. A I₂ molekulánál $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 164$ m/sec, az oxigénnél $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 461$ m/sec, a hidrogén molekulák sebessége $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 1838$ m/sec.



11.1. ábra: A diffúziós folyamatok mikroszkópikus leírása az N részecskeszámmal és a makroszkópikus leíráshoz használt c lokális koncentrációval.

Tapasztalatból tudjuk, hogy a molekulák nem ilyen gyorsan mozognak. A jóval lassúbb mozgás annak eredménye, hogy folyton-folyvást ütköznek a szomszédos részecskével. Ennek következtében egyenesvonalú pályájuk megtörik, mozgásuk során szabálytalan, zeg-zugos pályát követnek. Ez a szabálytalan tünő mozgás a hőmérséklet emelésével élénkül. E rendszertelen mozgásból eredő helyváltoztatás mikroszkóp alatt is megfigyelhető, ha a vizsgált részecskék mérete a μm tartományban van. Ezt a jelenséget Brown angol botanikus fedezte fel 1827-ben, ezért ezt a jellegzetes mozgást **Brown-mozgásnak** nevezik. A diffúzió mikroszkópikus elméletét a Brown mozgás elmélete jelenti.

A molekulák szakadatlan lökdösődése következtében ezek minden irányba egyforma valószínűséggel diffundálnak. Ennek a makroszkópikus következménye pedig az, hogy előbb-utóbb a részecskék kitöltik a rendelkezésre álló teret, azaz a koncentráció eloszlás egyenletes lesz. Ha nem az egyes molekulák mozgását vizsgáljuk, akkor a diffúzió makroszkópikus elméletéhez a **Fick-féle törvényekhez** kell fordulnunk. A Fick törvények, már nem az egyedi részecskék mozgásának leírását adják meg, hanem azt, hogy hogyan változik a koncentráció a hely és az idő függvényében

11.1 A diffúzió makroszkópikus elmélete: Fick törvények

A diffúziós anyagtranszportot jellemezhetjük a diffúziós áramsűrűség-vektorral. Ennek iránya - a tapasztalatok szerint - ellentétes a koncentráció gradiens irányával, mivel a diffúziós komponens áram általában a csökkenő koncentráció irányába folyik. (Ez alól kivételek is vannak, de ezekkel most még nem foglalkozunk.) A bevezetésben az áramsűrűség és hajtóerő általános kapcsolatára megfogalmazottakat a diffúzióra is felírhatjuk. Ha a vizsgált rendszerben a kémiai potenciálon kívül mind más intenzív mennyiség eloszlása homogén, akkor az n-edik komponens diffúziós áramsűrűségére írhatjuk, hogy

$$j_n = -D\nabla c = -D \text{grad } c \quad (11.2)$$

ahol ∇c , illetve a **grad** c az n-edik komponensre vonatkozik, D pedig a **diffúziós együttható**. Vegyük észre, hogy a fenti egyenletbe nem a kémiai potenciált, hanem a koncentrációt írtuk. Ennek nem elvi, hanem tudománytörténeti okai vannak.

A (11.2)-es egyenlettel felírt törvényt a diffúzió **Fick-féle I. törvényének** nevezik. Ennek egyszerűsített alakja egyirányú diffúzió esetén (ekkor a vektor egyenlet egyszerű skalár egyenletként írható):

$$j_x = -D \frac{dc}{dx} \quad (11.3)$$

Adott felületen x irányban áthaladó komponensáram, pedig:

$$I = \frac{dn}{dt} = j_x A_S = -DA_S \frac{dc}{dx} \quad (11.4)$$

Fick I-es törvényéből az alábbiak olvashatók ki:

- a diffúzió anyagáram a koncentráció térbeli változásának a meredekségével arányos,

- a D diffúziós együttható értéke mindig pozitív, a dimenziója m^2s^{-1} ,
- a diffúziós áram mindig a csökkenő koncentráció irányába folyik.

Vegyük észre, hogy az áramsűrűség, amely ∇c -vel arányos nem állandó. Pontosabban csak akkor független a helytől, ha $\nabla c = \text{konst}$, azaz a koncentráció a hely függvényében lineárisan változik. Minden más esetben az áramsűrűség maga is függvénye a helynek. A diffúziós áramsűrűség helytől való függésének mértékét $\nabla j_n = \text{div } j_n$ az áramsűrűség divergenciája adja meg. Ez valójában a koncentráció-hely függvény második deriváltjával arányos. Az arányossági tényező a diffúziós együttható.

Ha a diffúzió általános termodinamikai egyenletét összevetjük a Fick I.-es törvényével, akkor azt kapjuk, hogy

$$j_n = L_n X_n = L_n (-\nabla \mu) = -D \nabla c = j_n \quad (11.5)$$

Ebből látjuk, hogy az X_n hajtóerő a kémiai potenciál gradiensének negatívja és $L_n = Dc/RT$. A termodinamikai hajtóerő értéke ideális oldatban egyirányú diffúziót feltételezve a következő:

$$X_n = -\frac{d\mu}{dx} = -\frac{RT}{c} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (11.6)$$

Nemideális oldatok esetén a kémiai potenciált a diffundáló komponens aktivitásával fejezhetjük ki.

Tekintsünk egy olyan ideális oldatot, melyben az oldott anyag koncentrációja az x irányban exponenciálisan csökken

$$c(x) = c_0 \exp[-kx] \quad (11.7)$$

ahol k a csökkenés mértékére jellemző állandó. A diffúzió termodinamikai hajtóereje:

$$X_n = -\frac{RT}{c} \frac{dc}{dx} = kRT \quad (11.8)$$

Ha az oldatban a koncentráció 0,1 m-enként csökken a felére (ezzel definiáljuk k-t, mert $1/2 \cdot c_0 = c_0 \exp[-0,1k]$), akkor a termodinamikai hajtóerő: 17 kNmol⁻¹. Meredekebb koncentrációváltozás esetén az erő/mol dimenziójú termodinamikai erő nagyobb lesz.

Fick II. törvénye

A j_n diffúziós áramsűrűség nehezen mérhető mennyiség. Célszerű helyette a koncentráció eloszlás időbeni változását vizsgálni.

A $c(r,t)$ függvény meghatározásához Fick I. törvényét, valamint a diffundáló komponensre vonatkozó mérlegegyenletet használjuk fel. Az egyszerűség kedvéért egyirányú diffúziót vizsgálunk az x hely környezetében. Vegyünk egy olyan képzeletbeli kockát, amelynek Δx nagyságú az élhossza, így az x irányban két $A_s = (\Delta x)^2$ nagyságú, egymástól Δx távolságban lévő felületet tartalmaz.

Vizsgáljuk meg az anyagtranszportot ebben a $(\Delta x)^3$ térfogatú kockában. Nem kell mást tennünk, mind megfelelően alkalmaznunk a 1. fejezetben a lokális mérlegegyenlekről leírtakat. Diffúzió esetén j_E szerepét a j_n komponens áram játssza, a $\rho_E(r,t)$ sűrűség helyett pedig a $c(r,t)$ lokális koncentráciút kell írunk. Ha ezt megtesszük, akkor megkapjuk a lokális koncentráció változását leíró differenciálegyenletet:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = -\nabla j_n = -\text{div } j_n \quad (11.9)$$

Ebbe helyettesítve Fick I-es törvényét a koncentráció időbeli változásra kapjuk, hogy:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}(-D \text{grad } c) \quad (11.10)$$

Ha feltételezzük, hogy D független a helytől, akkor

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (11.11)$$

ahol $\nabla^2 = \text{div grad}$ operátor az un. **Laplace operátor** jelentése a következő:

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \quad (11.12)$$

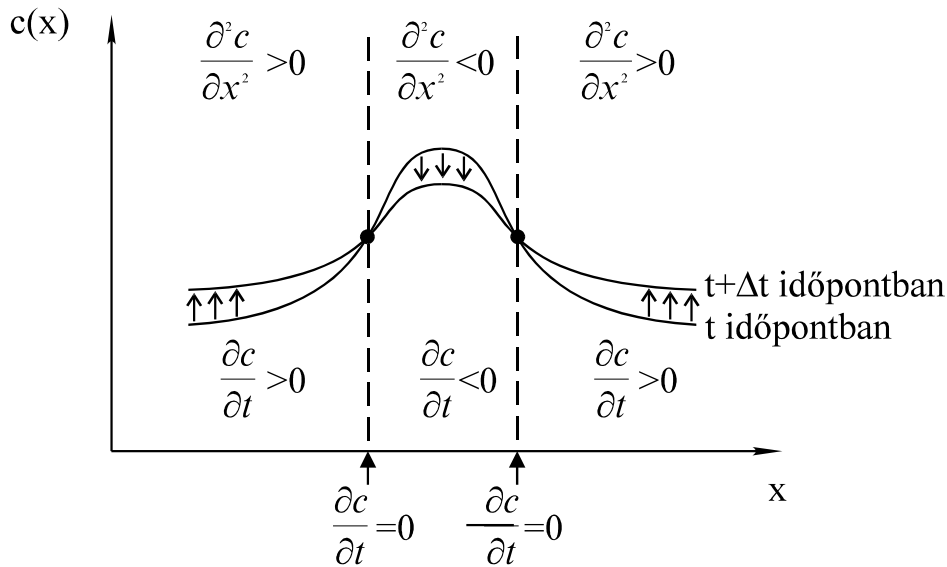
A (11.11)-es parciális differenciálegyenlet **Fick II. törvényének** nevezzük. Ennek egyirányú diffúzióra alkalmazható alakja:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (11.13)$$

Vegyük észre, hogy egy adott helyen a koncentráció időbeli változása, $\frac{\partial c}{\partial t}$ a koncentráció-helyfüggvény $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ görbületétől függ. A $c(x)$ függvényből származtatható $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ derivált előjele ugyanis a $c(x)$ függvény homorú, vagy domború voltát jelzi.

Fick II. törvényéből az alábbiak olvashatók ki. Mivel a diffúziós együttható mindig pozitív, ott

- ahol a $c(x)$ függvény görbülete pozitív (homorú) a koncentráció az idővel nő,
- ahol a $c(x)$ függvény görbülete negatív (domború) ott a koncentráció csökken,
- ahol a $c(x)$ függvénynek inflexió pontja van, a görbület zérus, a koncentráció időben nem változik.



11.2. ábra: Fick II. törvényének szemléletes jelentése.

A koncentráció-változással kapcsolatos állításokat a 11.2 ábra szemlélteti. Meg kell jegyezni, hogy a harmadik, az inflexiós pontra vonatkozó megállapítás nem minden esetben teljesül.

Fick II. törvényéből arra is következtethetünk, hogy a görbület az időben csökken, a koncentráció-eloszlás kisimul:

$$\frac{d}{dt} \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) < 0 \quad (11.14)$$

A diffúzió nem kedvez a mintázatok kialakulásának. A fenti un. **simulációs törvényből** rögtön következik az is, hogy a diffúzió sebessége is csökken az idő függvényében:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) < 0 \quad (11.15)$$

11.1.1 Radiális irányú diffúzió törvényei

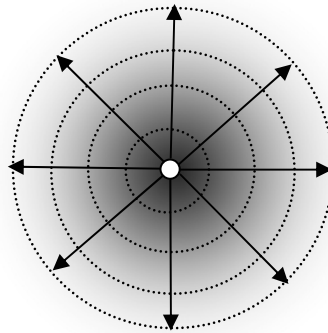
Igen gyakran találkozunk radiális irányú diffúzióval. Gondoljunk például arra, hogy egy folyadékcseppből - nyugalmi körülmények között - az oldott anyag a tér minden irányában egyforma intenzitással diffundál. Sugár irányú diffúzió leírására célszerű áttérni gömbi (polár-) koordinátákra. Ekkor az egyik változó a sugár, a másik két változó pedig két szög. A j_n radiális komponensáram sűrűség ebben az esetben a koordináta rendszer középpontjától r távolságra lévő egységnyi nagyságú gömbfelületen, időegység alatt áthaladó anyagmennyiséget jelenti. Mivel a koncentráció csak a sugár irányában változik, ezért gradiense:

$$\nabla c = \frac{\partial c}{\partial r} \quad (11.16)$$

Ennek megfelelően Fick első törvényét radiális irányú diffúzióra a következőképpen írhatjuk:

$$j_n = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (11.17)$$

Fick második törvényének levezetésénél figyelembe kell vennünk azt is, hogy nemcsak az áramsűrűség, hanem a gömbfelület nagysága is változik, amikor a középponttól távolodunk. Ez azt jelenti, hogy nem elég csak az áramsűrűség divergenciáját vizsgálnunk, hanem a felület változására is tekintettel kell lennünk.



11.3 ábra: A radiális irányú diffúziós áram

Használjuk ki az anyagmérleget. Vizsgáljuk meg a középponttól $r + \Delta r$, illetve r távolságra található gömbhéjak közötti térrészben a diffúzió következtében fellépő koncentrációváltozást. Tegyük fel, hogy a diffúzió belülről kifelé megy. Ha a belépő és a kilépő áramok nagysága nem egyezik meg, akkor a Δr vastagságú és ΔV térfogatú gömbhéjban megváltozik a koncentráció. Az anyagmérleg szerint e gömbhéjban a diffundáló komponens mennyiségének megváltozása:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = I_n(r) - I_n(r + \Delta r) \quad (11.18)$$

A koncentrációváltozás meghatározása érdekében a fenti egyenlet mindkét oldalát el kell osztani a gömbhéj $\Delta V = 4r^2 \pi \cdot \Delta r$ térfogatával. Ekkor kapjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{I_n(r) - I_n(r + \Delta r)}{4r^2 \pi \cdot \Delta r} \quad (11.19)$$

Írjuk át a fenti egyenletet az alábbi formába:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{-1}{4r^2 \pi} \cdot \frac{I_n(r + \Delta r) - I_n(r)}{\Delta r} \quad (11.20)$$

Vegyük észre, hogy a fenti egyenlet jobb oldalának második tagja a $\Delta r \rightarrow 0$ határesetben nem más, mint a komponensáram sugár szerinti deriváltja. A minden határon túli finomítás után a koncentrációváltozásra kapjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{-1}{4r^2\pi} \cdot \frac{dI_n(r)}{dr} \quad (11.21)$$

A középponttól r távolságra lévő gömbhéjba lépő anyagáram az áramsűrűség és a gömbfelület szorzata:

$$I_n(r) = 4r^2\pi \cdot j_n(r) \quad (11.22)$$

A fenti két egyenlet összevonása után írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial(r^2 j_n)}{r^2 \partial r} \quad (11.23)$$

Ha ebbe a (11.17)-es Fick törvényt behelyettesítjük, akkor a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial(r^2 D \cdot \frac{\partial c}{\partial r})}{\partial r} \quad (11.24)$$

Ha a diffúziós együtthatót helytől függetlennek tekintjük, akkor megkapjuk a radiális diffúzió leggyakrabban használt alapegyenletét:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (11.25)$$

Vegyük észre, hogy ez a kifejezés lényegesen különbözik az egyirányú diffúzió (11.13)-as törvényétől. Itt ugyanis a jobb oldalon a koncentráció helyszerinti változásának nemcsak második, hanem első deriváltja is szerepel.

11.1.2 A diffúziós egyenletek analitikus megoldása

A különböző időpontokhoz tartozó koncentrációk térbeli eloszlásának meghatározásához meg kell oldanunk Fick II. törvényével megfogalmazott differenciálegyenletet. A megoldáshoz ismernünk kell a **kezdeti érték feltételt** és a **peremfeltételt**. Egyirányú diffúzió esetén a kezdeti érték feltétel a $t = 0$ időponthoz tartozó koncentráció eloszlás, a $c(0, x)$ függvény megadását jelenti. A peremfeltételekkel pedig a kísérleti elrendezésből adódó korlátozásokat fogalmazzuk meg, például úgy hogy megadjuk azt, hogy mi történik a diffúziós folyamat kezdetét jelölő $x = 0$ pontban, azaz a $c(t, 0)$ függvényt és/vagy a koncentráció változását e

pontban, azaz $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$ értékét.

A következőkben néhány gyakrabban előforduló diffúziós probléma megoldásával foglalkozunk a teljesség igénye nélkül.

11.1.2.1 Koncentrációeloszlás egyirányú stacionárius diffúziónál

A stacionárius állapot időtől független, nemegyensúlyi állapotot jelent. Ennek fenntartása csak külső beavatkozással, anyag és energiaáram betáplálásával érhető el. Példaként tekintsük a következő kísérleti elrendezést. Válasszunk el egy L vastagságú membránnal két eltérő koncentrációjú oldatot. Legyen a membrán bal oldalán lévő oldat koncentrációja c_b a jobb oldalon levő pedig c_j . Legyen $c_b > c_j$ és gondoskodjunk arról, hogy a két oldalon lévő koncentráció időben ne változzon. Ha a membrán átjárható mind az oldószerre, mind pedig az adott anyagra nézve, akkor megindul az oldott anyag diffúziója a bal oldalról a jobb oldal irányába. A kezdeti érték feltételek: $c(0,x) = 0$ ha $0 < x < L$, $c(0, L) = c_j$, a peremfeltételek pedig $c(t, 0) = c_b$, és $c(t, L) = c_j$.

Ha c_j nem nulla, akkor kezdetben mindkét oldatból megindul a diffúzió a membrán közepe felé. A 4. ábrán mutatjuk be a koncentráció eloszlás jelleggörbéit néhány időpillanatban. A kísérlet elején a $0 < x < L$ intervallumon belül a koncentráció változik mind a hely, mind pedig az idő függvényében. Minket most az érdekel, hogy elegendő hosszú idő után, a stacionárius esetben milyen lesz a koncentráció eloszlás. A keresett $c(x)$ -függvényt Fick II. egyenletének megoldása szolgáltatja. Stacionárius esetben a koncentráció sehol sem függ az időtől, azaz minden helyen teljesül, hogy $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Ebből következik, hogy az alábbi differenciálegyenletet kell megoldanunk.

$$0 = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.26)$$

Mivel $D \neq 0$ ebből következik, hogy a megoldás nem függ a diffúziós együttható értékétől:

$$0 = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11.27)$$

Ha a második derivált nulla, ez azt jelenti, hogy az első derivált konstans, jelöljük ezt m -el.

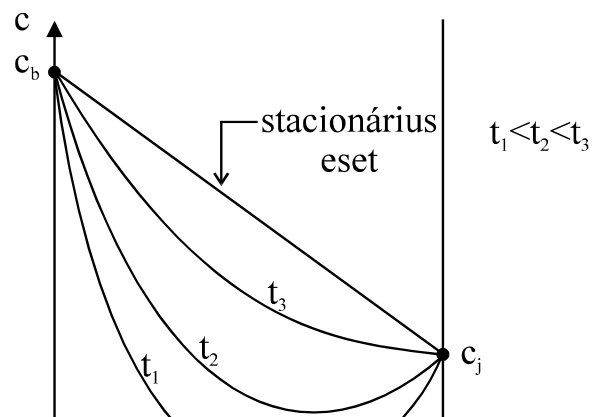
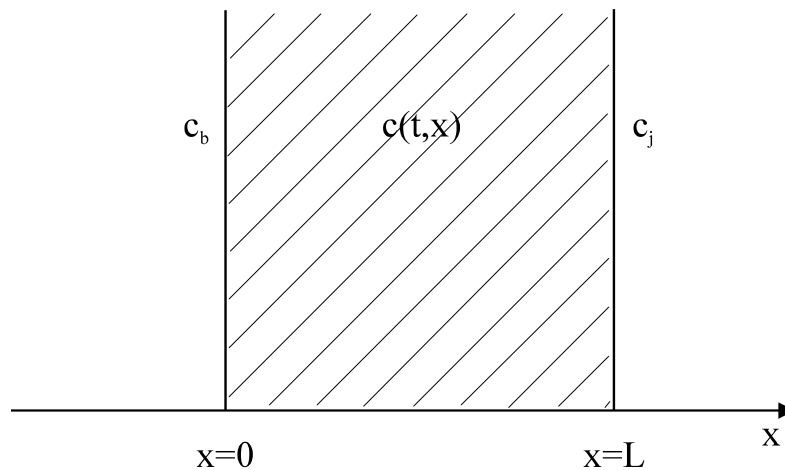
$$\frac{\partial c}{\partial x} = m \quad (11.28)$$

Ennek a differenciálegyenletnek a megoldása pedig

$$c(x) = mx + b \quad (11.29)$$

ahol b egy másik állandó. Ha figyelembe vesszük a peremfeltételeket, akkor a konstansok helyettesíthetők a c_b és c_j koncentrációkkal. A megoldás:

$$c(x) = -\frac{c_b - c_j}{L}x + c_b \quad (11.30)$$



11.4. ábra: Stacionárius diffúzió kialakulása

Fick II. törvénye alapján tehát levonhatjuk azt a következtetést, hogy amennyiben a diffúziós együttható nem függ a koncentrációtól, egyirányú stacionárius diffúzió esetén a koncentráció a hely függvényében lineárisan változik.

11.1.2.2 Stacionárius radiális diffúzió

A radiális diffúzióknak az anyagtranszport irányától függően két alapvető formája létezik. Az egyik esetben a molekulák egy rögzített részecske felületéről diffundálnak a közegbe, a másik eset ennek fordítottja, amikor a tömbfázisból történik diffúzió egy gömb alakú részecske felületére. Vizsgáljuk meg először ezt az esetet.

a) Stacionárius diffúzió gömb alakú adszorbenshez

Helyezzünk el c_0 koncentrációjú oldatban a_r sugarú gömb alakú adszorbert. Tegyük fel, hogy minden olyan molekula, amely megkötődik az adszorbens felületén rögtön átalakul, így az adszorbens felületén a koncentráció mindig zérus: $c(r = a_r) = 0$. Legyen a másik peremfeltétel az, hogy az adszorbenstől távol a koncentráció maradjon c_0 : $c(r \gg a_r) = c_0$. Ezekkel a határfeltételekkel a 11.25-ös differenciálegyenlet stacionárius megoldása a következő:

$$c(r) = c_0 \left(1 - \frac{a_r}{r} \right) \quad (11.31)$$

A fenti koncentráció eloszlásból látszik, hogy **radiális diffúzióknál még stacionárius esetben sem kapunk lineáris koncentráció-hely függést**. Ebből az egyenletből Fick I törvénye segítségével meghatározhatjuk a radiális áramsűrűséget is. Azt kapjuk, hogy

$$j_r(r) = -Dc_0 \frac{a_r}{r^2} \quad (11.32)$$

Diffúzió által kontrollált felületi reakcióknál fontos a felületi anyagáram ismerete. Ezt könnyen megkaphatjuk, ha az áramsűrűséget megszorozzuk a felület nagyságával:

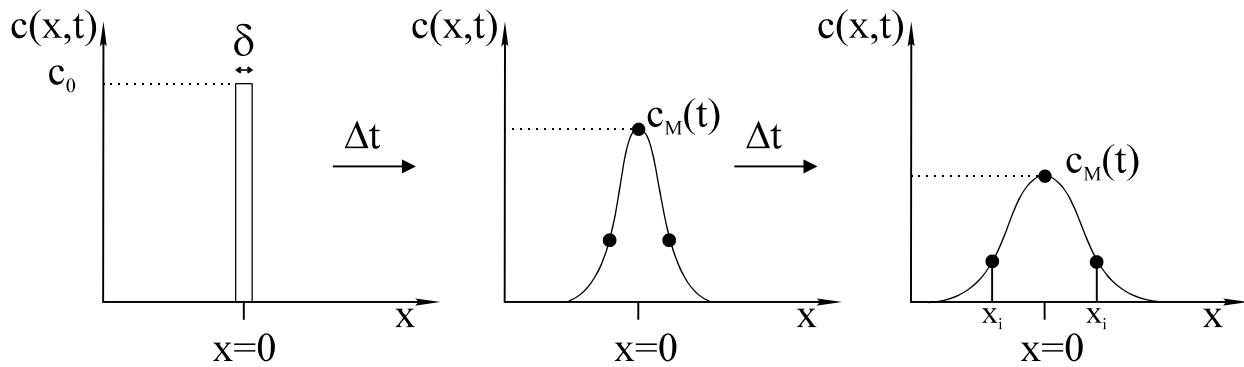
$$I_r(r = a_r) = 4a_r^2 \pi \cdot j_r(a_r) = -4\pi a_r D c_0 \quad (11.33)$$

A fenti egyenlet alapján megállapíthatjuk, hogy **stacionárius diffúzióknál a gömb alakú részecskén megkötődő molekulák száma nem az adszorbens felületével, hanem annak sugarával arányos**.

11.1.2.3 Koncentráció-zóna egy- és kétirányú szabad diffúziója

Szabad (korlátozás mentes) diffúzióról - szigorúan véve - akkor beszélünk, ha a közeg, amelyben a diffúziós folyamat végbemegy végtelen méretű, peremfeltétel-jellegű korlátozás véges távolságban nincs. Gyakorlati szempontból korlátozás mentesnek tekintjük a véges méretű rendszerben lejátszódó diffúziót mindaddig, amíg a diffundáló anyag még nem éri el a kísérleti berendezés végét.

Továbbiakban vizsgáljuk meg egy δ vastagságú, a $t = 0$ időpontban homogén eloszlású, c_0 kezdeti koncentrációjú oldatréteg x irányú, de kétoldali szabad diffúziójának kinetikáját.



11.5 ábra: A koncentráció-zóna szabad diffúziója.

A kezdeti állapotban az összes anyag a δ vastagságú és A_s keresztmetszetű rétegben van. A diffúzió során az oldott anyag csak erre a felületre merőleges irányban diffundálhat. Ez azt jelenti, hogy a diffundáló anyag mennyisége nem változik, csak az x irányú eloszlása.

$$A_s \int_{-\infty}^{\infty} c(x,t) dx = c_0 \delta A_s \quad (11.34)$$

azaz a 11.5 ábrán a görbe alatti területeknek minden időpillanatbanban meg kell egyezni.

Fick II. törvényének a megoldása a korlátozásmentes diffúzióra a következő koncentráció-eloszlást adja: (Ez az eloszlás ki kell, hogy elégítse a Fick II. differenciálegyenletet, ellenőrizzük!)

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (11.35)$$

Vegyük észre, hogy ez a megoldás megegyezik a Gauss-féle hibafüggvénnyel. Fontos paramétere az eloszlásfüggvénynek az $x = 0$ helyhez tartozó c_M maximális koncentráció, valamint az inflexiós ponthoz tartozó x_i távolság. Mindkét mennyiség értéke változik a diffúziós folyamat során. A (11.35)-ös egyenletből rögtön kiolvasható, hogy a maximális koncentráció hogyan függ az időtől:

$$c_M(t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D}} \cdot t^{-1/2} \quad (11.36)$$

Az inflexiós ponthoz tartozó x_i elmozdulást az inflexiós pontra vonatkozó

$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$ feltétel segítségével határozhatjuk meg:

$$x_i(t) = \sqrt{2D} \cdot t^{1/2} \quad (11.37)$$

A maximális koncentrációra, valamint az inflexióhoz tartozó távolságra levezetett időfüggés tipikus jellemzője a diffúziós folyamatoknak. **Tisztán diffúziós jelenségeknél a karakterisztikus távolságok az idő négyzetgyökével arányosan változnak!**