

ANDRZEJ BURGHARDT

TEORIA DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ W OŚRODKACH PŁYNNYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie szczegółowych równań dyfuzji wieloskładnikowej, wyprowadzonych w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji wieloskładnikowej. Porównano różne postacie równań definiujących siły napędowe dyfuzji wieloskładnikowej (uogólnione równania Maxwella-Stefana i Ficka-Onsagera). Przedstawiono również inne teorie dyfuzji (termodynamika nierównowagowa, mechanika statystyczna).

Słowa kluczowe: mechaniczna teoria dyfuzji wieloskładnikowej, uogólnione równanie Maxwella-Stefana, uogólnione równanie Ficka-Onsagera, termodynamika nierównowagowa, mechanika statystyczna

The aim of the study is to present in detail the constitutive equations of multicomponent diffusion derived on the basis of the mechanical theory of multicomponent diffusion. Various formulations of the diffusion driving force have been compared (generalized Maxwell-Stefan, generalized Fick-Onsager equations). Other theories of the multicomponent diffusion (nonequilibrium thermodynamics, statistical mechanics) have been also discussed.

Keywords: mechanical theory of multicomponent diffusion, generalized Maxwell-Stefan equation, generalized Fick-Onsager equation, nonequilibrium thermodynamics, statistical mechanics

1. WPROWADZENIE

Teoria dyfuzji wieloskładnikowej i wynikające z niej różne postacie dyfuzyjnych sił napędowych omawiana jest w wielu książkach jak i artykułach przeglądowych z inżynierii chemicznej, by przytoczyć jedynie te najbardziej reprezentatywne [1-11].

Niemniej analiza tych prac prowadzi do wniosku, iż prawie wszystkie opierają się na dwóch fundamentalnych teoriach, a mianowicie: teorii Chapmana i Cowlinga [12] oraz Hirschfeldera, Curtissa i Birda [13].

Pierwsza z nich wykorzystując podstawy mechaniki statystycznej (kinetycznej teorii gazów) prowadzi do przybliżonego rozwiązania równania Boltzmanna, w oparciu o które definiowane są konstytutywne równania dyfuzji dla rozrzedzonych gazów jednoatomowych.

W drugiej zaś w oparciu o zasady termodynamiki procesów nieodwracalnych (termodynamika nierównowagowa) uzyskano zależności określające zjawiska transportu molekularnego dla gazów pod wysokimi ciśnieniami oraz dla cieczy.

Proces dyfuzji w płynnych mieszaninach wieloskładnikowych opisywany jest zazwyczaj za pomocą jednego z dwóch alternatywnych sformułowań.

W pierwszym tzw. uogólnionym sformułowaniu Ficka-Onsagera [14, 15], strumień składnika dyfundującego przedstawiany jest jako liniowa kombinacja dyfuzyjnych sił napędowych (d_i) wszystkich zjawisk występujących w ciągłym ośrodku izotropowym. W drugim natomiast zwanym uogólnionym równaniem Maxwella-Stefana [16-18], dyfuzyjna siła napędowa składnika jest liniową kombinacją wszystkich strumieni. Dzięki liniowej zależności między strumieniami i siłami napędowymi sformułowania te są wzajemnie przekształcalne przy zastosowaniu metod algebry liniowej. Obydwa sformułowania prezentują ogólne formy zależności określających zjawiska transportu molekularnego w ciągłych układach izotropowych.

W trakcie rozważań związanych z wyprowadzeniem wspomnianych powyżej zależności wprowadzono pewne założenia aproksymacyjne, z których najistotniejsze polega na pominięciu zjawisk związanych z tarciem lepkościowym (naprężeniami ścinającymi) w bilansach pędu składników dyfundujących. Tym samym te klasyczne zależności nie są w stanie opisać zjawisk zachodzących w procesach, w których siły ścinające odgrywają istotną rolę jak np. w procesach dyfuzji w kapilarach, czy porach katalizatorów i adsorbentów, ogólnie w ciałach porowatych. Mogą one być stosowane jedynie w układach, w których siły te nie odgrywają istotnej roli.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na dość paradoksalną historię badań nad dyfuzją wynikającą z faktu, iż w zależnościach przedstawionych przez Maxwella [16] i Stefana [18] definiujących dyfuzyjny transport składników mieszaniny występują człony charakteryzujące naprężenia ścinające, które zostały pominięte w prawie wszystkich późniejszych rozważaniach.

Podstawą analizy wykorzystującej zasady termodynamiki procesów nieodwracalnych, dla ustanowienia konstytutywnych równań dyfuzji, jest bilans entropii dla płynu poruszającego się ze średnią prędkością masową. Dla sporządzenia tego bilansu wykorzystywane są równania ciągłości składników mieszaniny oraz równanie bilansu energii wewnętrznej, podstawiając je do równania Gibbsa [5, 19-21]. Wynikiem tej analizy jest jednoznaczne określenie członu bilansu entropii definiującego źródła produkcji entropii. Człon ten będący sumą iloczynów strumieni dyfuzyjnych i ich sił napędowych definiuje różne siły napędowe wchodzące w skład uogólnionej siły napędowej (d_i). Uogólniona siła napędowa zawiera zatem jak zwykle gradient stężenia (dyfuzja stężeniowa), ale również gradient ciśnienia całkowitego (dyfuzja ciśnieniowa), gradient temperatury (dyfuzja termiczna), jak i zewnętrzne siły oddziałujące na masę składnika (dyfuzja wymuszona). Dla uzyskania przytoczonego powyżej

sformułowania zależności strumienia od sił napędowych wykorzystano postulat liniowości, uzależniając strumień składnika od liniowej kombinacji wszystkich sił napędowych występujących w członie produkcji entropii.

Główne zastrzeżenia dotyczące teorii dyfuzji wynikającej z nierównowagowej termodynamiki dotyczą [22] braku sprzężenia między dywergencją tensora naprężeń ścinających, jako siły napędowej dyfuzji, a strumieniem dyfuzji masowej, co wynika z postulatu Curie niedopuszczającego związku między strumieniami a siłami napędowymi w różnym rzędzie tensorowym.

Uzyskane w oparciu o tę teorię równania dyfuzji wieloskładnikowej mogą być stosowane do dowolnej izotropowej mieszaniny płynnej, niemniej współczynniki transportowe traktowane są jako wielkości fenomenologiczne i muszą być wyznaczone eksperymentalnie, względnie z zależności ustanowionych w oparciu o molekularną teorię mieszanin.

Większość prac, których celem było ujednoczenie i uściślenie zależności konstytutywnych dyfuzji molekularnej, wykorzystywała podstawy kinetycznej teorii gazów (mechaniki statystycznej) dla uzyskania przybliżonego rozwiązania równania Boltzmanna, w oparciu o które zdefiniowano równania dyfuzji dla mieszanin rozrzedzonych gazów jednoatomowych [12, 13]. Uogólniona siła napędowa występująca w tych równaniach zawiera gradient ciśnienia cząstkowego, ciśnienia całkowitego oraz siły masowe, definiując dyfuzję stężeniową, ciśnieniową i wymuszoną. Nie zawiera natomiast, podobnie jak w poprzednim sformułowaniu, siły napędowej dyfuzji wynikającej ze sprzężenia z tensorem naprężeń ścinających.

Dlatego już uprzednio, w nielicznych pracach starano się zaradzić temu niedostatkowi zależności klasycznych poprzez uwzględnienie również zjawisk tarcia lepkościowego.

Grad [23] i Zhdanov i wsp. [24] stosując w rozwiązywaniu równania Boltzmanna alternatywną metodę aproksymacji (tzw. metodę momentów) funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika wprowadzili do uogólnionej siły napędowej dyfuzji dywergencję tensora naprężeń ścinających.

Kerkhof i wsp. [10, 11] stosując metodę Chapmana i Cowlinga [12], przy sukcesywnym poprawianiu założonej funkcji próbnej rozkładu prędkości molekularnych składnika, rozwiązali równanie Boltzmanna uzyskując bilans pędu składnika, w którym występuje dywergencja tensora naprężeń. W rozważaniach swych założyli, że fluktuacje molekularne zachodzą wokół uśrednionej prędkości składnika, a nie wokół średniej masowej prędkości mieszaniny.

W tym miejscu należy podkreślić, iż wpływ sił ścinających na strumień dyfuzji uwydatnia się w roztworach polimerów [3, 25], jak również w procesach dyfuzji w kapilarach czy porach katalizatorów i adsorbentów; ogólnie w ciałach porowatych. Teoria Grada-Zhdanova stanowiła zatem podstawę dla opracowania tzw. Dusty Gas Model dla transportu gazu w mediach porowatych [26-28].

Teoria z zakresu mechaniki określana jako „Teoria Mieszanin” stanowiła podstawę dla opracowania mechanicznej teorii dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach ciągłych, której podstawę stanowi bilans pędu dyfundującego składnika [22, 29-34].

Teoria ta charakteryzuje się jasno sprecyzowanymi podstawami i założeniami, jak i przejrzystą metodyką rozwiązywania problemów z zakresu dyfuzji.

Mimo iż podstawy mechanicznego formalizmu dyfuzji wieloskładnikowej zostały w zasadzie stworzone przez Maxwella [16, 17] i Stefana [18], znalazły one raczej skromne zainteresowanie w literaturze inżynierii chemicznej [2, 9, 35].

Podstawę swych rozważań Stefan [18] wyraził we wstępie do jednego z opracowań: „*Aby wyznaczyć rzeczywisty przebieg zjawisk zachodzących w mieszaninie, nie wystarczy traktować ją jako jednorodną ciało jednolite, jak to zazwyczaj czyni się w mechanice, lecz należy wyprowadzić równania, które będą opisywały warunki równowagi i prawa ruchu dla każdego pojedynczego składnika mieszaniny*”.

Zależnością stanowiącą w tej teorii podstawę rozważań i obliczeń jest zasada zachowania pędu, wyrażona w bilansie pędu składnika o prędkości translacji v_{is} , będącej wypadkową funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika w mieszaninie,

$$\text{poruszającej się ze średnią prędkością } v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_{is}}{\rho} .$$

Uwzględniając w bilansie pędu tzw. siłę ciągnienia (drag force), wynikającą z oddziaływań między składnikami o różnych prędkościach v_{js} (przekazywanie pędu między składnikami), uzyskano wewnątrznie spójny opis dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodku ciągłym, definiujący uogólnioną siłę napędową. Uogólniona siła napędowa zawiera zatem gradient potencjału chemicznego (dyfuzja stężeniowa), gradient ciśnienia całkowitego (dyfuzja ciśnieniowa), gradient temperatury (dyfuzja termiczna), oddziaływanie różnych sił masowych (dyfuzja wymuszona) oraz dywergencję tensora naprężeń ścinających. Tego ostatniego wpływu na dyfuzję nie przewidziano w nierównowagowej termodynamice i kinetycznej teorii gazów [13]. Niestety współczynniki transportu, jak binarne współczynniki dyfuzji czy parcjalna lepkość składnika nie mogły być w tej teorii przewidziane (podobnie jak w nierównowagowej termodynamice) w sposób ścisły i muszą być wyznaczone w oparciu teorie molekularne [50] lub eksperymentalnie.

2. MECHANICZNA TEORIA DYFUZJI WIELOSZKŁADNIKOWEJ W OŚRODKACH PŁYNNYCH

2.1. BILANS PĘDU SKŁADNIKA

Weźmy pod uwagę układ stanowiący homogeniczną mieszaninę wieloskładnikową o stężeniu składników zmieniających się z położeniem i czasem. Oczywistym jest, że pod wpływem zaistniałych gradientów stężeń powstaną strumienie masowe składników mieszaniny zwane strumieniami dyfuzyjnymi. Nie wnikając na razie w istotę mechanizmu tych strumieni, możemy przypisać każdemu składnikowi odpowiednią prędkość v_{is} odniesioną do układu współrzędnych umiejscowionego w przestrzeni.

Prędkość ta oczywiście nie jest prędkością indywidualnej cząstki składnika i , ale pewną średnią statystyczną prędkością przemieszczania się cząstek składnika i w stosunku do obranego i umiejscowionego w przestrzeni układu współrzędnych. Ściśle biorąc, jest to prędkość składnika i uśredniona w oparciu o jego rozkład prędkości molekularnych dla płynu w ruchu. Na bazie wprowadzonego pojęcia prędkości składnika i możemy zdefiniować strumień masy składnika i jako wielkość wektorową określającą masę składnika i , która przepływa przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu. W stosunku do umiejscowionego w przestrzeni układu współrzędnych strumień masowy przedstawia się następująco:

$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v}_{is} \quad [\text{kg } i \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2.1)$$

$$N_i = C_i \mathbf{v}_{is} \quad [\text{kmol } i \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2.2)$$

Sumując po wszystkich składnikach mieszaniny zależności (2.1) lub (2.2) otrzymujemy wypadkową masę mieszaniny wyrażoną w kg lub kmolach, która przemieszcza się w jednostce czasu, w określonym kierunku przez jednostkową powierzchnię umiejscowioną w określonym punkcie przestrzeni:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{n}_i = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is} = \mathbf{n} \quad (2.3)$$

lub

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_{is} = \mathbf{N} \quad (2.4)$$

Wielkość ta stanowi podstawę dla zdefiniowania lokalnej średniej prędkości masowej lub molowej dla mieszaniny jako:

$$\mathbf{v}^{\rho} = \mathbf{n} = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}^m \mathbf{C} = \mathbf{N} = \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_{is} \quad (2.6)$$

Maxwell [16] interpretuje tę prędkość w następujący sposób:

Jeżeli w układzie stanowiącym mieszaninę wieloskładnikową wyobrazimy sobie wymagowaną płaszczyznę, to trajektorie bardzo dużej liczby cząstek przemieszczających się w określonych kierunkach będą przecinały tę płaszczyznę. Nadmiarowa masa tych cząstek, które przecinają płaszczyznę w kierunku dodatnim jest miarą przepływu mieszaniny przez tę płaszczyznę w kierunku dodatnim. Jeżeli płaszczyzna poruszała się z taką prędkością, że nie byłoby nadmiaru przepływu cząstek w określonym kierunku przez tę płaszczyznę, to prędkość poruszania się tej płaszczyzny byłaby średnią prędkością mieszaniny w kierunku prostopadłym do płaszczyzny.

Na podstawie zależności (2.5) i (2.6) otrzymuje się następujące związki definiujące:

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is}}{\rho} \quad (2.7)$$

jako prędkość średnią masową, często nazywaną prędkością przemieszczania się środka masy lub krótko barycentryczną, oraz:

$$\mathbf{v}^m = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_{is}}{C} \quad (2.8)$$

jako prędkość średnią molową, określającą prędkość przemieszczania się środka masy mieszaniny wyrażonego w molach.

Bilans pędu składnika i w mieszaninie wieloskładnikowej, to znaczy wielkości $\rho_i \mathbf{v}_{is}$ w objętości kontrolnej $V_i(t)$ i otaczającej ją powierzchni $S_i(t)$, sporządzony w oparciu o zasadę zachowania pędu ma postać:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_i(t)} \rho_i \mathbf{v}_{is} dV = \int_{S_i(t)} \boldsymbol{\pi}_i \cdot \mathbf{n} dS + \sum_{\alpha} \int_{V_i(t)} \rho_i f_{i\alpha} dV + \int_{V_i(t)} C_i \mathbf{F}_i^* dV + \int_{V_i(t)} M_i r_i \mathbf{v}_{ip} dV \quad (2.9)$$

gdzie $\mathbf{v}_{is}(r, t)$ jest prędkością składnika uśrednioną po jego rozkładzie prędkości molekularnych dla płynu w ruchu.

- Pierwszy człon prawej strony reprezentuje siły powierzchniowe działające na składnik i wewnątrz elementu kontrolnego, gdzie $\boldsymbol{\pi}_i$ jest parcjalnym molekularnym tensorem naprężeń oddziaływującym na składnik i (wielkość podobna do parcjalnej objętości składnika).
- Drugi człon to siły masowe, (gdzie α to grawitacja, siła odśrodkowa lub elektromagnetyczna), czyli rodzaj siły działającej na jednostkę masy składnika i .
- Trzeci człon stanowi siłę wewnętrzną \mathbf{F}_i^* oddziaływującą na każdy mol składnika i przez wszystkie inne składniki w elemencie kontrolnym.
- Ostatni człon przedstawia szybkość produkcji netto pędu składnika, gdzie r_i to efekt produkcji składnika i w chemicznych reakcjach zachodzących w elemencie,

$$\text{czyli } r_i = \sum_{\rho=1}^{\rho} \nu_{\rho i} \cdot r_{\rho} .$$

Ponadto zakłada się, że prędkość translacji wyprodukowanego składnika i \mathbf{v}_{ip} jest taka sama jak prędkość składnika w mieszaninie czyli $\mathbf{v}_{ip} = \mathbf{v}_{is}$, bazując na lokalnej równowadze termodynamicznej.

Stosując ogólne teorematy transportu do strony lewej, która zawiera akumulację pędu w objętości kontrolnej oraz przyrost netto pędu w wyniku transportu konwekcyjnego, jak i teoremat Gaussa do strony prawej otrzymuje się w rezultacie bilans pędu składnika i w ośrodku ciągłym:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_i \mathbf{v}_{is}) + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_{is} \mathbf{v}_{is}) = \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i + \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \mathbf{C}_i \mathbf{F}_i^* + \mathbf{M}_i \mathbf{r}_i \mathbf{v}_{is} \quad (2.10)$$

W równaniu (2.10) $\boldsymbol{\pi}_i$ jest parcjalnym molekularnym tensorem naprężeń składnika i związanym z tensorem naprężeń mieszaniny zależnością:

$$\sum_{i=1}^n \boldsymbol{\pi}_i = \boldsymbol{\pi} = -\mathbf{P}\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} \quad (2.11)$$

gdzie pierwszy człon przedstawia tzw. naprężenia równowagowe zwane też tensorem izotropowym, \mathbf{P} (ciśnienie), gdzie \mathbf{I} to tensor jednostkowy, podczas gdy drugi człon to nierównowagowy anizotropowy tensor naprężeń ścinających $\boldsymbol{\tau}$. Stąd dywergencja molekularnego tensora naprężeń mieszaniny jest następująca:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} = \sum_{i=1}^n \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i = -\nabla \mathbf{P} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (2.12)$$

z której wynika również:

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\tau}_i \quad (2.13)$$

Przy wykorzystaniu równania Gibbsa-Duhema:

$$\mathbf{S}d\mathbf{T} - \mathbf{V}d\mathbf{P} + \sum_{i=1}^n \mathbf{n}_i d\mu_i = 0 \quad (2.14)$$

dla warunków izotermicznych oraz przy założeniu równowagi termodynamicznej w nieskończenie małym elemencie, otrzymujemy:

$$\nabla \mathbf{P} = \sum_{i=1}^n \mathbf{C}_i \nabla_T \mu_i \quad (2.15)$$

gdzie μ_i to potencjał chemiczny składnika i . Stąd dywergencja parcjalnego molekularnego tensora naprężeń przyjmuje postać:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i = -\mathbf{C}_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i \quad (2.16)$$

Wprowadzając tę zależność do równania (2.10) i rozwijając lewą stronę tego równania przy wykorzystaniu równania ciągłości:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_{is}) = M_i r_i \quad (2.17)$$

otrzymujemy:

$$\rho_i \mathbf{a}_i = \rho_i \frac{D_i \mathbf{v}_{is}}{Dt} = \rho_i \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{is}}{\partial t} + \mathbf{v}_{is} \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} \right) = -C_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i + \sum_a \rho_i \mathbf{f}_{ia} + C_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.18)$$

gdzie \mathbf{a}_i jest parcjalnym przyspieszeniem składnika i , a $\frac{D_i}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_{is} \cdot \nabla$ (gdzie ∇ jest operatorem nabra) jest pochodną substancjalną składnika i , która przemieszcza się z ruchem składnika i , a nie jak $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$, która podąża za ruchem mieszaniny.

Ponadto należy zaznaczyć, że człon reakcyjny nie występuje w równaniu (2.18) ze względu na wprowadzenie do niego równania ciągłości (2.17).

Sumując to równanie bilansu pędu składnika po wszystkich składnikach, otrzymuje się równanie bilansu pędu mieszaniny, które posiada konwencjonalną postać bilansu pędu pojedynczego składnika, za wyjątkiem jednego członu zawierającego sumę $\rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i$ po wszystkich składnikach, gdzie $\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}$ jest prędkością dyfuzji w stosunku do średniej prędkości masowej mieszaniny \mathbf{v} .

Człon ten jest następnie wykorzystany do zdefiniowania całkowitego parcjalnego tensora naprężeń $\boldsymbol{\tau}_i^t = \boldsymbol{\tau}_i + \boldsymbol{\tau}_i^D$, który zawiera zarówno parcjalny molekularny tensor naprężeń $\boldsymbol{\tau}_i$, jak i parcjalny dyfuzyjny tensor naprężeń $\boldsymbol{\tau}_i^D$, to znaczy diadę ze względu na szybkości dyfuzji:

$$\boldsymbol{\tau}_i^D = -\rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i \quad (2.19)$$

Jest to pozorne naprężenie powstające w wyniku dyfuzji, podobnie jak naprężenie Reynoldsa w przepływie turbulentnym.

Analogia do procedury stosowanej w analizie ruchu turbulentnego wynika z definicji prędkości dyfuzji, w oparciu o którą ciągła prędkość składnika \mathbf{v}_{is} jest sumą średniej prędkości mieszaniny \mathbf{v} i prędkości dyfuzji \mathbf{u}_i , traktowanej jako zmienne odstępstwo (fluktuacja) od średniej prędkości \mathbf{v} . Średnia masowa fluktuacji dyfuzyjnych \mathbf{u}_i jest równa zero. Stąd całkowity parcjalny tensor przyjmuje postać:

$$\boldsymbol{\tau}_i^t = \boldsymbol{\tau}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i \quad (2.20)$$

W związku z tym do lewej strony równania (2.18) dodano człon $-\rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i$, uzyskując następującą postać bilansu pędu składnika:

$$\rho_i \mathbf{a}_i = \rho_i \frac{D_i \mathbf{v}_{is}}{Dt} - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i = -C_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t + \sum_a \rho_i \mathbf{f}_{ia} + C_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.21)$$

gdzie po prawej stronie wystąpił całkowity tensor naprężeń parcjalnych (2.20).

W dalszych rozważaniach, w wyniku wyłącznie matematycznych operacji, zastąpiono człon $\frac{D_i v_{is}}{Dt}$ przez człon $\frac{Dv}{Dt}$, przekształcając równanie (2.21) do postaci:

$$\rho_i \frac{Dv}{Dt} + \varepsilon_i = -C_i \nabla_T \mu_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t + \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + C_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.22)$$

i stwarzając w ten sposób inny układ odniesienia. W równaniu (2.22) $\frac{D}{Dt}$ jest pochodną substancjalną podążającą za ruchem średnim mieszaniny \mathbf{v} , a nie prędkością średnią składnika \mathbf{v}_{is} , a ε_i przedstawia następujący zbiór wyrażen:

$$\varepsilon_i = \rho_i \frac{D\mathbf{u}_i}{Dt} + \rho_i \mathbf{u}_i \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} - \nabla \cdot \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i \quad (2.23)$$

Otrzymujemy zatem równanie, w którym przyspieszenie odnosi się do średniej masowej prędkości mieszaniny \mathbf{v} , a nie do \mathbf{v}_{is} .

Wielkość ε_i , przedstawiająca przyspieszenie dyfuzyjne, człon konwekcyjny i człon naprężeń, wynika z dążenia do wyrażenia członu przyspieszenia występującego w równaniu bilansu pędu składnika, przez średnią prędkość masową mieszaniny, jako ramy referencyjnej, a nie przez prędkość składnika \mathbf{v}_{is} , jak w równaniu (2.21). Zostało to uczynione w tym celu, aby przy zsumowaniu bilansu składnika po wszystkich składnikach uzyskać bilans pędu mieszaniny w zazwyczaj stosowanej postaci.

Wielkość ε_i może być przekształcona do alternatywnej postaci:

$$\varepsilon_i = \frac{Dj_i}{Dt} + \mathbf{j}_i \nabla \cdot \mathbf{v}_{is} + \mathbf{j}_i \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} - M_i \mathbf{r}_i \mathbf{u}_i \quad (2.24)$$

w której $\mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{u}_i$, jest strumieniem dyfuzyjnym składnika.

Można bowiem sprawdzić, że suma bilansów pędu (Równ. 2.22) po wszystkich n -składnikach daje całkowity bilans pędu mieszaniny w zazwyczaj stosowanej postaci jak dla składnika pojedynczego:

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} \quad (2.25)$$

Przy sumowaniu wykorzystano relację (2.15) $\nabla P = \sum_{i=1}^n C_i \nabla_T \mu_i$, jak również wynik

sumowania $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = 0$, co wynika z równania (2.24), ponieważ $\sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i = 0$, oraz

$$\sum_{i=1}^n (M_i r_i) \mathbf{u}_i = \sum_{q=1}^{\rho} r_q \sum_{i=1}^n v_{qi} M_i \mathbf{u}_i = 0 \quad (2.26)$$

stosując zasadę zachowania, tak masy, jak i pędu w zjawiskach dyfuzyjnych i reakcyjnych wewnątrz elementu kontrolnego.

Oddziaływanie $(n-1)$ składników j na składnik i wywiera na ten składnik siłę:

$$\mathbf{F}_i^* = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_j \mathbf{F}_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.27)$$

gdzie \mathbf{F}_{ij} jest siłą oddziaływania na jeden mol składnika i przez składnik j , który występuje w mieszaninie o jednostkowej koncentracji ($C_j^0 = 1 \text{ kmol m}^{-3}$). Jest to molarny analog siły wzajemnego oddziaływania między cząstką składnika i a cząstką składnika j . Na poziomie molekularnym \mathbf{F}_{ij} reprezentuje przekazywanie pędu między i a j w wyniku molekularnych zderzeń.

Ponieważ $\mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{F}_{ij}$

$$\text{stąd:} \quad \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{F}_i^* = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_i C_j \mathbf{F}_{ij} = 0 \quad (2.28)$$

co jest zgodne z zasadą zachowania pędu w indywidualnych oddziaływaniach molekularnych, to znaczy zgodne z trzecim prawem Newtona.

Ponadto zależności (2.26) i (2.28) wyrażają zasadę, że na pęd mieszaniny (Równ. 2.25) nie mają wpływu wewnętrzne wymiany oddziaływań chemicznych lub fizycznych.

Oczywiście obowiązuje zależność:

$$\boldsymbol{\tau}^t = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\tau}_i^t = \sum_{i=1}^n (\boldsymbol{\tau}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i) \quad (2.29)$$

to znaczy całkowity tensor naprężeń w mieszaninie wynika ze wszystkich oddziaływań pomiędzy cząsteczkami. Należy podkreślić, że tensor ten jest symetryczny [35].

W tej sytuacji jedynie $(n-1)$ bilansów pędu składników (2.22) jest liniowo niezależnych i stąd n -ta wartość \mathbf{v}_{ns} musi być wyznaczona z relacji między średnią prędkością mieszanin a prędkościami n składników $\rho \mathbf{v} = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_{is}$, przy czym \mathbf{v} wyznacza

się z bilansu pędu mieszaniny. Kerkhof i wsp. [10] sugerują, aby alternatywnie, zamiast stosować bilans pędu mieszaniny, rozwiązywać n -bilansów pędu składników wyznaczając n -wartości translacji składników \mathbf{v}_{is} ($i = 1, 2, \dots, n$).

2.2. SIŁA NAPĘDOWA DYFUZJI

Tak zwana uogólniona „siła napędowa dyfuzji” \mathbf{d}_i , a w rzeczywistości „dyfuzyjna siła ciągnięcia (diffusion drag force)” związana jest z \mathbf{F}_i^* następującą zależnością:

$$\mathbf{CRTd}_i = \mathbf{C}_i \mathbf{F}_i^* \quad (2.30)$$

W związku z tym, z równania (2.22) wynika następująca relacja definiująca \mathbf{d}_i :

$$\mathbf{d}_i = \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{F}_i^*}{\mathbf{RT}} = \frac{1}{\mathbf{CRT}} \left(\mathbf{C}_i \nabla_{\mathbf{T}} \mu_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right) \quad (2.31)$$

która zawiera potencjał chemiczny, całkowity parcjalny tensor naprężeń ścinających, zewnętrzne siły masowe, jak również człon przyspieszenia oraz człony bezwładnościowe reprezentowane przez $\boldsymbol{\varepsilon}_i$. Człon $\nabla_{\mathbf{T}} \mu_i$ jest zazwyczaj przedstawiany w postaci alternatywnej przy użyciu zależności termodynamicznej

$$\nabla_{\mathbf{T}} \mu_i = \tilde{\mathbf{V}}_i \nabla \mathbf{P} + \nabla_{\mathbf{T},\mathbf{P}} \mu_i \quad (2.32)$$

oraz wykorzystaniu definicji parcjalnej objętości molowej składnika $\tilde{\mathbf{V}}_i = \frac{\Phi_i}{\mathbf{C}_i}$ definiując siłę napędową w postaci:

$$\mathbf{d}_i = \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{F}_i^*}{\mathbf{RT}} = \frac{1}{\mathbf{CRT}} \left[\mathbf{C}_i \nabla_{\mathbf{T},\mathbf{P}} \mu_i + \Phi_i \nabla \mathbf{P} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.33)$$

Jest to postać siły napędowej dyfuzji wyprowadzona w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji dla płynnego continuum, zazwyczaj przedstawiana w literaturze [32].

Aby otrzymać bardziej znaną postać wyprowadzoną w oparciu o nierównowagową termodynamikę, człon przyspieszenia $\frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}}$ w równaniu (2.33) wyznaczany jest z bilansu pędu mieszaniny (Równ. 2.25), prowadząc do zależności:

$$\mathbf{d}_i = \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{F}_i^*}{\mathbf{RT}} = \frac{1}{\mathbf{CRT}} \left[\mathbf{C}_i \nabla_{\mathbf{T},\mathbf{P}} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla \mathbf{P} - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.34)$$

w której dodatkowe człony wspólnie reprezentują człon $\rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}}$. W stanie równowagi mechanicznej

$\left(\rho_i \frac{\mathbf{Dv}}{\mathbf{Dt}} = 0 \right)$ człony zawierające ω_i mogą być opuszczone, ponieważ

wówczas suma tych dodatkowych członów równa się zero. Mogą być również zostawione, gdyż nie powodują zmiany wartości wyrażenia (2.34).

Jest to zależność zazwyczaj podawana w literaturze, wyznaczana jednak znacznie bardziej skomplikowanymi i mniej przejrzystymi metodami.

Uogólniona siła napędowa dyfuzji reprezentuje zatem dyfuzję zwyczajną (stężeniową, pierwszy człon), dyfuzję ciśnieniową (drugi człon), dyfuzję wywołaną gradientem naprężenia ścinającego (trzeci człon) oraz dyfuzję wymuszoną (czwarty człon). Ostatni człon ε_i jest zbiorem wyrażen składających się z dyfuzyjnego przyspieszenia i członów bezwładnościowych, często pomijanych, za wyjątkiem szybko oscylujących pól elektrycznych i ciśnieniowych.

Godnym podkreślenia jest również fakt, iż wyprowadzając uogólnioną siłę napędową dyfuzji bezpośrednio z bilansu pędu składnika, nie uczyniono żadnych założeń co do stanu ośrodka płynnego. Mogą to być zatem gazy, plazma, ciecze, roztwory polimerów i mieszaniny płynów sprężystych i lepkosprężystych. Ponadto, ze względu na równość (2.28) jedynie $(n-1)$ sił napędowych jest niezależnych.

$$\sum_{i=1}^n d_i = 0 \quad (2.35)$$

2.3. STRUMIENIE I PRĘDKOŚCI DYFUZJI

W zależności od celu badań i własności fizykochemicznych badanego układu stosowane są różne postacie średniej prędkości mieszaniny, zwanej również prędkością centrowaną, dla zdefiniowania prędkości dyfuzji.

Celem uogólnienia i ujednoczenia zależności określających te średnie wprowadzono relację, która uzależnia średnią prędkość centrowaną mieszaniny od parametrów λ :

$$\mathbf{v}^\lambda = \frac{\sum_{j=1}^n \lambda_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (2.36)$$

i stąd uogólniona prędkość dyfuzji:

$$\mathbf{u}_i^\lambda = \mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}^\lambda \quad (2.37)$$

oraz strumień dyfuzji:

$$\Lambda_i = \lambda_i (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}^\lambda) = \lambda_i \mathbf{v}_{is} - \lambda_i \frac{\sum_{j=1}^n \lambda_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} = \lambda_i \mathbf{v}_{is} - \zeta_i \sum_{j=1}^n \lambda_j \mathbf{v}_{js} \quad (2.38)$$

$$\zeta_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (2.39)$$

jest uogólnionym stężeniem składnika dla wartości λ_i , charakteryzującej przyjętą centrowaną wartość prędkości mieszaniny.

Przykładowo:

$\lambda_i = \rho_i$ – prędkość średnia masowa

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \rho_j} ; \quad \mathbf{j}_i = \rho_i \mathbf{v}_{is} - \frac{\rho_i}{\sum_{j=1}^n \rho_j} \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{v}_{js} = \mathbf{n}_i - \omega_i \sum_{j=1}^n \mathbf{n}_j \quad (2.40)$$

$\lambda_i = C_i$ – prędkość średnia molowa

$$\mathbf{v}^m = \frac{\sum_{j=1}^n C_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n C_j} ; \quad \mathbf{J}_i = C_i \mathbf{v}_{is} - \frac{C_i}{\sum_{j=1}^n C_j} \sum_{j=1}^n C_j \mathbf{v}_{js} = \mathbf{N}_i - x_i \sum_{j=1}^n \mathbf{N}_j \quad (2.41)$$

$\lambda_i = C_i \tilde{V}_i = \Phi_i$ – prędkość średnia objętościowa

$$\mathbf{v}^o = \frac{\sum_{j=1}^n \Phi_j \mathbf{v}_{js}}{\sum_{j=1}^n \Phi_j} ; \quad \mathbf{j}_i^v = \Phi_i \mathbf{v}_{is} - \frac{\Phi_i}{\sum_{j=1}^n \Phi_j} \sum_{j=1}^n \Phi_j \mathbf{v}_{js} = \mathbf{n}_i^v - \Phi_i \sum_{j=1}^n \mathbf{n}_j^v \quad (2.42)$$

2.4. ZALEŻNOŚCI KONSTITUTYWNE

Aby móc analizować i rozwiązywać wyprowadzone zależności definiujące proces dyfuzji wieloskładnikowej, konieczne jest uzupełnienie tych zależności o tzw. relacje konstytutywne. Relacje te uzależniają, występujące w wyprowadzonych uprzednio równaniach, strumienie i człony źródłowe od ich sił napędowych, składających się ze zmiennych stanu i własności fizykochemicznych układu. W związku z tym są to zwykle zależności empiryczne uzyskane w oparciu o eksperymenty lub przybliżone przy wykorzystaniu teoretycznych modeli mieszanin.

Występujący w wyprowadzonych zależnościach potencjał chemiczny μ_i określany jest zazwyczaj za pomocą następującego równania:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \quad (2.43)$$

gdzie dla cieczy $a_i = \gamma_i x_i$, przy czym dla mieszanin gazowych o niskich ciśnieniach i dla idealnych cieczy $a_i = x_i$. Alternatywnie potencjał chemiczny uzależniony jest dla mieszanin gazowych od fugatywności, którą definiuje następujące równanie:

$$f_i = \varphi_i y_i P \quad (2.44)$$

φ_i – jest współczynnikiem fugatywności i zależy od ciśnienia, temperatury i składu mieszaniny. Dla gazów doskonałych $\varphi_i = 1$. Podobnie współczynnik aktywności jest określany przez następującą funkcję $\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_{n-1})$,

$$\text{stąd:} \quad \nabla_{T,P} \mu_i = RT \nabla \ln a_i = \frac{RT}{x_i} \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad (2.45)$$

gdzie tzw. współczynnik termodynamiczny dany jest zależnością:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{T,P} \quad (2.46)$$

δ_{ij} – delta Kroneckera

Dla idealnych mieszanin cieczy lub gazów $\gamma_i = 1$ i

$$\nabla_{T,P} \mu_i = \frac{RT}{x_i} \nabla x_i \quad (2.47)$$

Niezmiernie istotna jest zależność definiująca parcjalny tensor naprężeń składnika i w mieszaninie $\boldsymbol{\tau}_i^t = \boldsymbol{\tau}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i$, którą zaproponowali Bearman i Kirkwood [36], w postaci analogicznej do równania dla pojedynczego składnika [1]:

$$\boldsymbol{\tau}_i^t = \eta_i (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) - \left(\frac{2}{3} \eta_i - \lambda_i \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \quad (2.48)$$

gdzie η_i i λ_i są parcjalnymi współczynnikami lepkości ścinającej i rozciągającej, to

znaczy dla mieszaniny $\eta = \sum_{i=1}^n \eta_i$ i $\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i$ prowadząc przy sumowaniu po wszystkich

składnikach do standardowej postaci fenomenologicznego równania konstytutywnego dla pojedynczego składnika:

$$\boldsymbol{\tau}^t = \eta (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) - \left(\frac{2}{3} \eta - \lambda \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \quad (2.49)$$

Oczywiście nie ma jednoznacznego dowodu, dlaczego równanie konstytutywne tensora naprężeń w mieszaninie winno być identyczne jak dla składnika czystego. W związku z tym inni autorzy proponują alternatywne wyrażenia określające naprężenia składników w mieszaninie [32, 37]. Kerkhof i wsp. [10] zaproponowali zależność konstytutywną parcjalnego tensora naprężeń jako funkcję gradientu $\nabla \mathbf{v}_{is}$, czyli prędkości translacji składnika, a nie gradientu średniej prędkości masowej mieszaniny $\nabla \mathbf{v}$, jak w równaniu (2.48). Stąd równanie Kerkhofa i wsp. [10] dla parcjalnego tensora naprężeń przyjmuje postać:

$$\boldsymbol{\tau}_i^t = \eta_i (\nabla \mathbf{v}_{is} + \nabla \mathbf{v}_{is}^T) - \frac{2}{3} (\eta_i - \lambda_i) (\nabla \cdot \mathbf{v}_{is}) \mathbf{I} \quad (2.50)$$

łącznie z równaniem $\boldsymbol{\tau}^t = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\tau}_i^t$.

Dla wyznaczenia lepkości parcjalnej η_i wykorzystali równanie Wilkego dla mieszanin gazowych, które prowadzi do następujących relacji definiujących η_i :

$$\eta_i = \frac{x_i \eta_i^o}{\sum_{j=1}^n x_j \zeta_{ij}} \quad (2.51)$$

gdzie:

$$\zeta_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i^o}{\eta_j^o} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (2.52)$$

w którym wielkości η_i^o są lepkościami czystych składników.

Jak wynika z przytoczonych wzorów, lepkość parcjalna η_i jest silnie zależna od składu mieszaniny, osiągając wartość równą zero dla stężenia składnika zbliżającego się do zera. Należy sobie bowiem uzmysłowić, że dla stężeń składnika bliskich zero, może co prawda istnieć gradient prędkości składnika, niemniej przy silnym rozcieńczeniu cząstki składnika będą tak dalece rozproszone w przestrzeni, że spotkanie ich dla wymiany pędu będzie mało prawdopodobne.

Pytanie o właściwą formę równania konstytutywnego dla parcjalnego tensora naprężeń pozostaje nadal otwarte i jest szeroko dyskutowane w literaturze inżynierii mechanicznej.

Podobne kontrowersje wysuwane są w literaturze w stosunku do wewnętrznych sił oddziaływań między składnikami F_i^* . Sugerowane jest włączenie różnorodnych sił oddziaływań między składnikami, jak siły ciągnięcia wynikającej z różnicy prędkości składników, czy siły termicznej [38], wynikającej z gradientu temperatury lub siły wyporu powodowanej gradientem gęstości i kilku innych sił, uznanych raczej za kontrowersyjne i dziwaczne. W większości studiów brane są pod uwagę jedynie dwie siły, które są dobrze udowodnione i znaczące dla dyfuzji, a mianowicie: siła wynikająca z relatywnego ruchu składników zwana siłą ciągnięcia oraz siła termiczna spowodowana istniejącym w mieszaninie gradientem temperatury.

Ostatecznie, zakładane jest [39, 40], że:

$$F_i^* = F_{iD}^* + F_{iT}^* \quad (2.53)$$

Wewnętrzna siła działająca na składnik i jako wynik interakcji ze wszystkimi składnikami (innymi niż i) może być przedstawiona następująco:

$$F_i^* = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n C_j F_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.54)$$

gdzie F_{ij} jest siłą interakcji (zawierającą siłę ciągnięcia i siłę termiczną) działającą na mol składnika i , jako wynik jego interakcji ze składnikiem j , obecnym w jednostkowej koncentracji w mieszaninie; jest to molarny analog interakcji między cząsteczkami i oraz j . Na poziomie molekularnym F_{ij} reprezentuje przekazywanie pędu między i oraz j w wyniku molekularnych kolizji.

Hydrodynamiczna siła ciągnięcia $F_{ij,D}$ [36, 41-44], zakładana jest jako proporcjonalna do różnicy prędkości dwóch składników i oraz j i skierowana tak, aby przeciwstawić się ruchowi składnika i :

$$F_{ij,D} = -\zeta_{ij} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) \quad (2.55)$$

gdzie ζ_{ij} to fenomenologiczny współczynnik oporu ciągnięcia lub impedancji $\zeta_{ij} > 0$. Podobnie założono, że siła termiczna jest proporcjonalna do relatywnej termicznej prędkości dyfuzji dwóch składników [36, 37, 39, 40]:

$$F_{ij,T} = -\zeta_{ij} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.56)$$

Wynika to z faktu, że strumień dyfuzji termicznej dany jest fenomenologiczną zależnością $\mathbf{j}_i^T = -D_i^T \nabla \ln T$ i stąd $-\frac{D_i^T}{\rho_i} \nabla \ln T = \mathbf{u}_i^T$ jest prędkością składnika

spowodowaną dyfuzją termiczną, gdzie D_i^T jest wieloskładnikowym współczynnikiem dyfuzji termicznej spełniającym równość:

$$\sum_{i=1}^n D_i^T = 0 \quad (2.57)$$

W wyniku otrzymujemy:

$$-F_{ij} = \zeta_{ij} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \zeta_{ij} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.58)$$

W stosunku do F_{ij} istnieje równa i przeciwnie skierowana siła oddziaływania składnika j na i $F_{ij} = -F_{ji}$, wynikająca z bilansu pędu lub trzeciego prawa Newtona jako wynik zderzeń molekuł, prowadząc do relacji $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$, to znaczy współczynniki oporu są symetryczne.

Należy również zaznaczyć, że współczynniki dyfuzji termicznej mogą być dodatnie lub ujemne i są silnie zależne od składu mieszaniny. Bardziej ogólne zależności określające termiczne współczynniki dyfuzji dla gazów przedstawiają: Chapman i Cowling [12], Hirschfelder i wsp. [13], Eu [45], Ferziger i Kaper [46], a dla monoatomowych cieczy Bearman i Kirkwood [36].

W oparciu o zależność (2.54) otrzymujemy ostatecznie:

$$-F_i^* = \sum_{j=1}^n C_j \zeta_{ij} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n C_j \zeta_{ij} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.59)$$

do sumowania włączono również $j = i$, ponieważ $F_{ii} = 0$.

Następnie definiowany jest współczynnik dyfuzji Maxwella-Stefana \mathcal{D}_{ij} jako:

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{RT}{C \zeta_{ij}} \quad (2.60)$$

i ze względu na symetryczność współczynnika oporu ζ_{ij} współczynniki dyfuzji Maxwella-Stefana są również symetryczne $\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji}$.

2.5. UOGÓLNIONE RÓWNANIE MAXWELLA-STEFANA (GMS)

Uogólnione równanie Maxwella-Stefana (nazywane tak, ponieważ oryginalne równania Maxwella-Stefana były ograniczone jedynie do gazów) otrzymuje się przez połączenie zależności (2.59) i (2.60) oraz zastosowanie relacji $CRTd_i = C_i F_i^*$:

$$-\mathbf{d}_i = \frac{-x_i F_i^*}{RT} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.61)$$

które może być również alternatywnie zapisywane jako:

$$-\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{u}_i^\lambda - \mathbf{u}_j^\lambda) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (2.62)$$

ponieważ $\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js} = \mathbf{u}_i^\lambda - \mathbf{u}_j^\lambda$.

W równaniach tych stosowana jest również alternatywna definicja współczynnika dyfuzji termicznej:

$$D_{ij}^T = \frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \quad (2.63)$$

Innymi zazwyczaj stosowanymi współczynnikami transportu termicznego są:

$$\alpha_{ij}^T = \frac{D_{ij}^T}{\mathcal{D}_{ij}} = \frac{\left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right)}{\mathcal{D}_{ij}} \quad \text{zwane dzielnikiem dyfuzji termicznej, a } k_{ij}^T = \alpha_{ij}^T x_i x_j$$

stosunkiem dyfuzji termicznej.

Równania GMS mogą być również przedstawione przy wykorzystaniu definicji strumieni całkowitych N_i i dyfuzyjnych J_i np. dla procesu izotermicznego:

$$-\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j \mathbf{J}_i^\lambda - x_i \mathbf{J}_j^\lambda) \quad (2.64)$$

i procesu nieizotermicznego:

$$-\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j \mathbf{J}_i^\lambda - x_i \mathbf{J}_j^\lambda) + \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij}^T \nabla \ln T \quad (2.65)$$

Ze względu na równość $\sum_{j=1}^n \mathbf{d}_i = 0$ jedynie $(n-1)$ równań GMS jest liniowo niezależnych dla całkowitych strumieni N_i , lub dyfuzyjnych strumieni \mathbf{J}_i^λ , jak i prędkości dyfuzyjnych \mathbf{u}_i^λ składników.

Dlatego, celem rozwiązania tego układu równań i wyznaczenia wszystkich strumieni, konieczna jest dodatkowa zależność między strumieniami składników nazywana „sznurowadłem” (boot strap). Ta relacja jest zazwyczaj przyjmowana w postaci:

$$\sum_{j=1}^n \alpha_j N_j = 0 \quad (2.66)$$

gdzie α_j jest nazywany współczynnikiem determinacji. Na przykład, gdy $\alpha_j = \text{const}$ (niezależne od j) otrzymujemy zależność $\sum_{j=1}^n N_j = 0$, czyli tzw. dyfuzję ekwimolarną.

Jeśli natomiast $\alpha_j = \nu_j$ (gdzie ν_j to współczynnik stechiometryczny reakcji), strumienie są określane przez stechiometrię reakcji zachodzącej w ziarnie katalizatora. Założenie $\alpha_j = \tilde{V}_j$ określa zerową średnią prędkość objętościową mieszaniny $\mathbf{v}^o = 0$, a $\alpha_j = \delta_{jn}$ reprezentuje proces dyfuzji przez składnik referencyjny $\alpha_j = \delta_{jn}$ (inert) w stagnacji.

Jeśli nie dysponujemy zależnością typu (2.66), mogą być wyznaczone jedynie strumienie dyfuzyjne lub różnice prędkości z równań GMS.

W oparciu o równanie (2.38) uogólnione strumienie dyfuzyjne, scharakteryzowane parametrem λ , spełniają zależność:

$$\sum_{j=1}^n \Lambda_j = 0 \quad (2.67)$$

Ponieważ strumienie dyfuzyjne występujące w równaniach GMS są strumieniami molowymi \mathbf{J}_i^λ , zależność (2.67) musi być przekształcona do postaci:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\lambda_j}{C_j} \mathbf{J}_j^\lambda = 0 \quad (2.68)$$

aby mogła odpowiadać relacji (2.66).

Współczynniki zależności (2.68) określają odpowiednio: $\frac{\lambda_j}{C_j} = 1$ dla średniej

prędkości molowej odniesienia \mathbf{v}^m , M_j dla średniej prędkości masowej \mathbf{v} oraz \tilde{V}_j dla średniej prędkości objętościowej \mathbf{v}^o . W związku z tym dla wyznaczenia strumieni dyfuzyjnych nie są wymagane żadne dodatkowe informacje. Innymi słowy, ($n-1$) niezależnych strumieni dyfuzyjnych może być wyznaczonych z ($n-1$) niezależnych równań GMS, przy wykorzystaniu zależności (2.68).

Połączenie równań (2.61, 2.62, 2.64 i 2.65) z siłą napędową:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{CRT} \left[C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_{j\alpha} \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.69)$$

prowadzi do kompletnych uogólnionych równań (GMS).

Są to najbardziej ogólne postacie równań dyfuzji wieloskładnikowej, które mogą być stosowane do szerokiej różnorodności mieszanin gazowych i ciekłych, roztworów polimerów, cieczy koloidalnych i mieszanin aerozolowych.

Dla cieczy równanie (2.69) może być stosowane przy wykorzystaniu zależności (2.45) dla określenia pierwszego członu w nawiasie kwadratowym tego równania, natomiast dla idealnych mieszanin gazowych, ponieważ $a_i = x_i$ oraz $\Phi_i = x_i$ prowadzi do zależności:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{P} \left[\nabla p_i - \omega_i \nabla P - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_{j\alpha} \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.70)$$

Alternatywna postać tych równań, która odkrywa nieco więcej ich właściwości, wynika z algebraicznych przekształceń drugiego, trzeciego i czwartego wyrazu równania (2.69) dając:

$$\mathbf{d}_i = x_i \nabla \ln a_i + \frac{1}{CRT} \left[\rho \sum_{j=1}^n \omega_i \omega_j \left\{ (\tilde{v}_i - \tilde{v}_j) \nabla P - \left(\frac{1}{\rho_i} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \frac{1}{\rho_j} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_j^t \right) - \sum_{\alpha} (\mathbf{f}_{i\alpha} - \mathbf{f}_{j\alpha}) \right\} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.71)$$

gdzie masowa parcjalna objętość właściwa składnika i jest $\tilde{v}_i = \frac{\tilde{V}_i}{M_i}$. Ta forma siły

napędowej wykazuje wyraźnie, że dyfuzja ciśnieniowa zachodzi jedynie wówczas, gdy masowe (a nie molowe) parcjalne objętości właściwe dwóch składników są różne. Podobnie dyfuzja wymuszona możliwa jest jedynie wówczas, gdy właściwe siły masowe indywidualnych składników są różne. W związku z tym siły grawitacyjne i odśrodkowe nie generują dyfuzji w sposób bezpośredni.

Opierając się na przeprowadzonych rozważaniach i uzyskanych zależnościach, można zestawić następujące postacie uogólnionych równań GMS:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T$$

$$= -\frac{1}{\text{CRT}} \left[C_i \nabla_{T,P} \mu_i + \Phi_i \nabla P - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \rho_i \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \quad (2.72)$$

a po wyeliminowaniu pochodnej $\rho_i \frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ i skorzystaniu ze wzoru (2.45):

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{\text{CRT}} \left[(\Phi_i - \omega_i) \nabla P - (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} + \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_{j\alpha} \right) + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \end{aligned} \quad (2.73)$$

oraz w postaci alternatywnej:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{\text{CRT}} \left\{ \rho \sum_{j=1}^n \omega_i \omega_j \left[(\tilde{\mathbf{v}}_i - \tilde{\mathbf{v}}_j) \nabla P - \left(\frac{\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t}{\rho_i} - \frac{\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_j^t}{\rho_j} \right) - \sum_{\alpha} (\mathbf{f}_{i\alpha} - \mathbf{f}_{j\alpha}) \right] + \boldsymbol{\varepsilon}_i \right\} \end{aligned} \quad (2.74)$$

2.6. UOGÓLNIONE RÓWNANIE FICKA-ONSAGERA DLA PROCESU IZOTERMICZNEGO (GFO)

Jak wspomniano we wstępie, proces dyfuzji wieloskładnikowej opisywany jest za pomocą dwóch alternatywnych sformułowań.

W pierwszym, omówionym w poprzednim rozdziale sformułowaniu GMS, siła napędowa dyfuzji składnika \mathbf{d}_i jest liniową funkcją strumieni dyfuzyjnych. W drugim, zwanym sformułowaniem Ficka-Onsagera [1, 8], strumień dyfuzyjny jest kombinacją liniową sił napędowych dyfuzji.

Podczas gdy forma równań GMS jest wygodna dla wielu rodzajów obliczeń, w wielu innych przypadkach pożądane jest takie przekształcenie tych zależności, aby uzyskać funkcję, która uzależnia strumień dyfuzyjny składnika od kombinacji liniowej sił napędowych.

Ze względu na liniową zależność między strumieniami a siłami napędowymi w równaniach GMS, możliwe jest ich odwrócenie przy zastosowaniu metod algebry liniowej.

Dla procesu izotermicznego równanie (2.64) można zapisać w następującej postaci:

$$-C\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n B_{ij}^\lambda \mathbf{J}_j^\lambda \quad (2.75)$$

gdzie współczynniki:

$$B_{ij}^\lambda = \delta_{ij} \left(\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}} \right) + (\delta_{ij} - 1) \frac{x_i}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (2.76)$$

δ_{ij} – delta Kroneckera

są elementami macierzy kwadratowej $[B]^\lambda$ prowadząc do zapisu macierzowego:

$$(-C\mathbf{d}) = [B]^\lambda (\mathbf{J}^\lambda) \quad (2.77)$$

Niestety, odwrócenie równania macierzowego (2.77) celem uzyskania zależności, w której strumienie byłyby funkcjami sił napędowych jest niemożliwe, bowiem macierz $[B]^\lambda$ jest macierzą osobliwą. Aby usunąć tę osobliwość, konieczne jest skorzystanie ze związku (2.68), aby wyeliminować n -ty strumień dyfuzyjny:

$$\mathbf{J}_n^\lambda = -\frac{C_n}{\lambda_n} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\lambda_j}{C_j} \mathbf{J}_j^\lambda \quad (2.78)$$

uzyskując w ten sposób nieosobliwą macierz $[B]^\lambda$ oraz przekształconą zależność (2.75):

$$-C\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^{n-1} B_{ij}^\lambda \mathbf{J}_j^\lambda \quad (2.79)$$

o elementach macierzy $[B]^\lambda$:

$$B_{ij}^\lambda = \delta_{ij} \left(\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}} + \frac{\lambda_i}{C_i} \frac{C_n}{\lambda_n} \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} \right) + (\delta_{ij} - 1) \left(\frac{x_i}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{\lambda_i}{C_i} \frac{C_n}{\lambda_i} \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} \right) \quad (2.80)$$

prowadząc do równania macierzowego:

$$-C(\mathbf{d}) = [B^\lambda] (\mathbf{J}^\lambda) \quad (2.81)$$

Odwrócenie tego równania daje żadaną zależność GFO:

$$(\mathbf{J})^\lambda = -C [B^\lambda]^{-1} (\mathbf{d}) = -C [D^\lambda] (\mathbf{d}) \quad (2.82)$$

W równaniu tym elementy macierzy D_{ij}^{λ} są to tzw. współczynniki dyfuzji w mieszaninie wieloskładnikowej dla uogólnionego równania Ficka-Onsagera i nie należy ich utożsamiać z binarnymi współczynnikami dyfuzji \mathcal{D}_{ij} . Nie mają one tego znaczenia co \mathcal{D}_{ij} , albowiem nie odzwierciedlają interakcji między składnikami i oraz j . Współczynniki D_{ij} mogą przyjmować wartości dodatnie i ujemne, co dodatkowo utrudnia nadanie im odpowiedniego sensu fizycznego, sprowadzając do roli parametrów. Ponadto współczynniki D_{ij}^{λ} nie mają właściwości symetrii, to znaczy $D_{ij}^{\lambda} \neq D_{ji}^{\lambda}$.

Największym utrudnieniem w stosowaniu uogólnionego prawa Ficka-Onsagera jest fakt, iż w układach wieloskładnikowych współczynniki dyfuzji D_{ij} zależą od obranej prędkości odniesienia – odmiennie, niż w układach dwuskładnikowych, gdzie \mathcal{D}_{ij} jest identyczny we wszystkich układach odniesienia.

Warto przypomnieć, iż Fick [14] sformułował swoje równanie dyfuzji w postaci:

$$N_1 = -\mathcal{D}_{12} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.83)$$

w oparciu o eksperymenty dyfuzji soli w wodzie. Ciekawe jest wyprowadzenie tego równania, przy wykorzystaniu podstawowego równania dyfuzji dwuskładnikowej:

$$N_1 = Nx_1 - C \mathcal{D}_{12} \frac{dx_1}{d\xi} \quad (2.84)$$

gdzie:

$$N = N_1 + N_2 \quad (2.85)$$

Zazwyczaj zakłada się, iż przekształcenie równania (2.84) w równanie (2.83) wymaga założenia stałej gęstości molowej mieszaniny (zerowy sumaryczny strumień molowy N). Mniej znane jest założenie o minimalnej zmianie objętości mieszaniny, to jest założenie zerowej wartości średniej prędkości objętościowej mieszaniny, czyli:

$$N_1 \tilde{V}_1 + N_2 \tilde{V}_2 = 0 \quad (2.86)$$

$$C_1 \tilde{V}_1 + C_2 \tilde{V}_2 = \Phi_1 + \Phi_2 = 1 \quad (2.87)$$

Druga zależność stwierdza, iż suma udziałów objętościowych składników mieszaniny równa się jedności.

Wyznamy zatem pochodną:

$$C \frac{dx_1}{d\xi} = C \frac{d\left(\frac{C_1}{C}\right)}{d\xi} = \left(1 - \frac{C_1}{C} \frac{dC}{dC_1}\right) \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.88)$$

Różniczkując zależność (2.87) po C_1 przy wykorzystaniu związku:

$$C_1 + C_2 = C \quad (2.89)$$

otrzymujemy:

$$\frac{dC}{dC_1} = 1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \quad (2.90)$$

czyli:

$$C \frac{dx_1}{d\xi} = \left[1 - \frac{C_1}{C} \left(1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \right] \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.91)$$

Stosunek $\frac{C_1}{C}$ wyznaczamy z równania (2.87) i związku (2.89):

$$\frac{C_1}{C} = \frac{1 - \tilde{V}_2}{\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2} \quad (2.92)$$

który podstawiony do (2.91) prowadzi ostatecznie do zależności:

$$C \frac{dx_1}{d\xi} = \frac{1}{\tilde{V}_2} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.93)$$

Stąd dla średniej prędkości objętościowej równej zero, równanie (2.84) przyjmie postać:

$$N_1 = (N_1 + N_2)x_1 - \frac{\mathcal{D}_{12}}{\tilde{V}_2} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.94)$$

Z równania (2.86) sumaryczny strumień N , wyrażony przez N_1 wynosi:

$$N = N_1 \left(1 - \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2} \right) \quad (2.95)$$

Po podstawieniu zależności (2.95) do (2.94) i przekształceniach algebraicznych otrzymujemy ostatecznie:

$$N_1 = -\mathcal{D}_{12} \frac{dC_1}{d\xi} \quad (2.96)$$

czyli równanie wyprowadzone przez Ficka, z którego wynika, iż u jego podstaw leży założenie o zerowaniu się średniej prędkości objętościowej mieszaniny. Oczywistym jest, iż przy powyższym założeniu średnia prędkość masowa będzie różna od zera, ze względu na zmianę gęstości mieszaniny.

3. PORÓWNANIE Z INNYMI TEORIAMI DYFUZJI

3.1. TERMODYNAMIKA NIERÓWNOWAGOWA JAKO PODSTAWA TEORII DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ

Termodynamika nierównowagowa wykorzystuje w toku postępowania dążącego do uzyskania równania konstytutywnego wieloskładnikowej dyfuzji molekularnej cztery postulaty:

1. Zależności termodynamiki równowagowej mogą być stosowane w badaniu systemów, które co prawda nie są w stanie równowagi termodynamicznej, lecz charakteryzują się niezbyt dużymi gradientami zmiennych stanu (postulat quasi-równowagi).
2. Każdy niezależny strumień J_i systemu może być przedstawiony jako liniowa kombinacja wszystkich niezależnych sił napędowych X_i , a współczynnikami proporcjonalności są tzw. współczynniki fenomenologiczne (postulat liniowości):

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (3.1)$$

3. Zasada Curie, według której strumień i związane z nim siły napędowe muszą mieć ten sam rząd tensorowy. Zasada ta wyklucza zatem związek między strumieniami masowym i cieplnym a tensorem naprężeń ścinających τ_i .
4. Macierz współczynników fenomenologicznych w relacjach strumień – siły napędowe jest symetryczna (relacje odwrotności Onsagera).

Podstawą analizy, wykorzystującej zasady i postulaty termodynamiki nierównowagowej, dla ustanowienia konstytutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej, jest różniczkowy bilans entropii mieszaniny wieloskładnikowej przemieszczającej się ze średnią prędkością masową. Jak każdy bilans zawiera on człony określające akumulację entropii w badanym systemie, człony transportu entropii oraz źródła entropii wewnątrz układu, generowane przebiegającymi procesami nieodwracalnymi:

$$\rho \frac{D\hat{S}}{Dt} = -\nabla \cdot S + \sigma \quad (3.2)$$

gdzie \hat{S} to entropia na jednostkę masy badanego układu, S – strumień entropii, a σ – szybkość produkcji entropii na jednostkę objętości. Aby wielkości występujące w równaniu (3.2) wyrazić przez strumienie i gradienty zmiennych stanu, konieczne jest założenie, że równania termodynamiki równowagowej są ważne lokalnie (postulat quasi-równowagi). Oznacza to, że równanie Gibbsa:

$$d\hat{U} = Td\hat{S} - Pd\hat{v} + \sum_{j=1}^n \frac{\mu_j}{M_j} d\omega_j \quad (3.3)$$

może być zastosowane dla układu niezbyt odległego od stanu równowagi. W równaniu tym μ_i to potencjał chemiczny składnika i .

Ponieważ mieszanina ta przemieszcza się ze średnią prędkością masową, różniczki w równaniu Gibbsa mogą być wyrażone przez pochodne $\frac{D\hat{S}}{Dt}$, $\frac{D\hat{U}}{Dt}$ i $\frac{D\omega}{Dt}$, co prowadzi do zastosowania równań zachowania (bilansów) energii wewnętrznej i równań ciągłości składników mieszaniny w bilansie entropii (3.2).

Po skomplikowanych przekształceniach wielkości występujące w równaniu (3.2) przyjmują następującą postać:

$$S = \frac{1}{T} \left(\mathbf{q} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{M_k} \mathbf{j}_k \right) \quad (3.4)$$

$$\text{oraz} \quad T\sigma = -\mathbf{q} \cdot \nabla \ln T - \sum_{k=1}^n \left(\mathbf{j}_k \cdot \frac{CRTd_k}{\rho_k} \right) - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{M_k} r_k \quad (3.5)$$

Człon produkcji entropii, który jak wynika z równania (3.5), jest sumą iloczynów strumieni i sił napędowych, stanowi podstawę opisu procesu dyfuzji molekularnej w układach mieszanin wieloskładnikowych.

Wynikająca z równania (3.5) siła napędowa dyfuzji jest następująca:

$$CRTd_i = C_i \nabla_{T,P} \mu_i + \Phi_i \nabla P - \rho_i \mathbf{f}_i \quad (3.6)$$

Następnie do tej siły napędowej dodano w sposób zupełnie dowolny, człon $\frac{1}{\rho} \left(-\nabla P + \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right)$, (rzekomo „dla wygody”), prowadząc ostatecznie do następującej postaci siły napędowej [1]:

$$CRTd_i = C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P - \rho_i \mathbf{f}_i + \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \quad (3.7)$$

Ta dowolność, spowodowana nieuzasadnionym dodaniem członu $\frac{1}{\rho} \left(-\nabla P + \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right)$, czyni według Cusslera [4] procedurę bazującą na zasadach termodynamiki nierównowagowej niezbyt wiarygodną.

Dodany człon, jak wynika z bilansu pędu mieszaniny (2.25) dotyczy równowagi mechanicznej układu, czyli $\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = 0$, przy wykluczeniu tensora naprężeń (gradienty prędkości mieszaniny równe zero). Najprawdopodobniej, dodanie tego

członu miało na celu stworzenie analogii do siły napędowej wyprowadzonej w teorii kinetycznej rozrzedzonych gazów jednoatomowych.

Równanie (3.7) przyjmuje dla gazów doskonałych następującą postać:

$$\mathbf{d}_i = \nabla x_i + \frac{x_i - \omega_i}{P} \nabla P - \frac{1}{P} \left(\rho_i \mathbf{f}_i - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \quad (3.8)$$

Główne zastrzeżenia w stosunku do teorii dyfuzji wynikającej z termodynamiki nierównowagowej [22] dotyczą braku sprzężenia między tensorem naprężeń ścinających a strumieniem dyfuzji. Tym bardziej, że według Truesdella, w pracach Curie trudno doszukać się „zasady symetrii Curie” (Postulat 3).

Połączenie równań (2.61), (2.62), (2.64) i (2.65) z siłą napędową (3.7) prowadzi do różnych postaci uogólnionych równań (GMS) wyprowadzonych w oparciu o zasady termodynamiki nierównowagowej.

Zależność definiująca masowy strumień dyfuzji składnika i w postaci sformułowania Ficka-Onsagera, w którym strumień jest kombinacją liniową sił napędowych wyraża się następująco:

$$\mathbf{j}_i = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \mathbf{d}_j - D_i^T \nabla \ln T \quad (3.9)$$

D_{ij} jest współczynnikiem dyfuzji w mieszaninie wieloskładnikowej, zwanym współczynnikiem Ficka (Patrz Rozdz. 2.6.) różnym od współczynnika Maxwella \mathcal{D}_{ij} .

Reasumując, konstytutywne równania dyfuzji wyprowadzone w ramach termodynamiki nierównowagowej nie zawierają sprzężenia między strumieniem dyfuzji a dywergencją tensora naprężeń ścinających, mimo eksperymentalnego uzasadnienia takiej zależności [25].

3.2. RÓWNANIA DYFUZJI WYNIKAJĄCE Z KINETYCZNEJ TEORII GAZÓW (MECHANIKI STATYSTYCZNEJ)

Podstawę dla wyprowadzenia konstytutywnych równań dyfuzji w ramach kinetycznej teorii rozrzedzonych, niereagujących gazów jednoatomowych stanowi równanie Boltzmanna definiujące funkcję rozkładu prędkości cząstek $\mathbf{f}_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t)$. Wielkość $\mathbf{f}_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_i \cdot d\mathbf{r}$ jest prawdopodobną liczbą cząstek substancji i , które w momencie czasu t zlokalizowane są w elemencie $d\mathbf{r}$ w pozycji \mathbf{r} i posiadają prędkości wewnętrzne $d\mathbf{v}_i$ wokół prędkości \mathbf{v}_i .

Równanie to, opisujące zmiany funkcji rozkładu prędkości \mathbf{f}_i z czasem i położeniem, przedstawia się następująco:

$$\frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla \mathbf{f}_i + \frac{1}{m_i} \left(\mathbf{X}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \mathbf{v}_i} \right) = \sum_j \mathbf{J}(\mathbf{f}_i, \mathbf{f}_j) \quad (3.10)$$

Dwa pierwsze człony lewej strony równania są pochodną substancjalną funkcji f_i , kolejny natomiast ujmuje działanie siły zewnętrznej na cząstkę substancji i , gdzie:

$$\frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = \mathbf{e}_x \frac{\partial f_i}{\partial v_{ix}} + \mathbf{e}_y \frac{\partial f_i}{\partial v_{iy}} + \mathbf{e}_z \frac{\partial f_i}{\partial v_{iz}} \quad (3.11)$$

$\sum_j J(f_i, f_j)$ jest bardzo skomplikowanym członem zawierającym sumę całek potrójnych i opisuje częstotliwość zderzeń między cząstką i oraz wszystkimi cząstkami j . W rezultacie człon ten określa szybkość zmian funkcji f_i w wyniku zderzeń cząstki i z cząstkami j . Równanie Boltzmana może być zatem traktowane jako równanie ciągłości funkcji rozkładu prędkości cząstek f_i w przestrzeni sześciowymiarowej o trzech współrzędnych położenia i trzech prędkościach, a $\sum_j J(f_i, f_j)$ w tym równaniu stanowi człon źródłowy.

Jedno z klasycznych równań dyfuzji wieloskładnikowej jest wynikiem przybliżonych rozwiązań równania Boltzmana uzyskanych przez Chapmana i Cowlinga [12] oraz Hirschfeldera i wsp. [13].

Nie jest celem niniejszego opracowania przedstawienie bardzo żmudnego i niezmiernie skomplikowanego toku wyprowadzania równań dyfuzji tą metodą, a jedynie przytoczenie podstawowych założeń i jakościowego omówienia metodyki rozwiązywania, dla porównania wyników z mechaniczną teorią dyfuzji wieloskładnikowej.

W metodzie rozwiązywania równania Boltzmana wspomniani autorzy zastosowali sukcesywną aproksymację rozkładu prędkości cząstek, stosując funkcje perturbacyjne określające odstępstwa od rozkładu równowagowego.

Funkcja rozkładu prędkości została zatem rozwinięta w szereg kolejnych przybliżeń:

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} + f_i^{(2)} + \dots \quad (3.12)$$

Jako aproksymację zerowego rzędu przyjęto rozkład określony przez funkcję Maxwella-Boltzmana, wynikającą z równowagowej mechaniki statystycznej:

$$f_i^{(0)} = n_i \left(\frac{m_i}{2kT} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v})^2}{2kT} \right] \quad (3.13)$$

Występującą w równaniu tym temperaturę autorzy definiowali jako uśredniony kwadrat prędkości fluktuacji w odniesieniu do średniej prędkości masowej (Patrz Równ. 3.17), czyli jako różnicę między „totalną” energią kinetyczną i „translacyjną” energią kinetyczną mieszaniny.

Założono zatem lokalną równowagę wokół prędkości średniej masowej mieszaniny \mathbf{v} . W tym przypadku strumienie masy, pędu i energii substancji i są równe zero.

W wyniku pojawienia się w mieszaninie gazowej gradientów koncentracji, prędkości i temperatury równowagowa funkcja rozkładu Maxwella-Boltzmana musi być

skorygowana poprzez uzupełnienie jej funkcjami perturbacyjnymi, aby mogła opisać rozkład prędkości molekularnych w zmienionych warunkach.

$$f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) = f_i^{(0)} \left[1 + \Phi_i^{(1)}(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) + \Phi_i^{(2)}(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) + \dots \right] \quad (3.14)$$

gdzie $\Phi_i \ll 1$ jest funkcją perturbacyjną.

Wprowadzając następnie do tak przekształconego równania Boltzmana pewną molekularną wielkość fizyczną $\psi_i(\mathbf{v}_i)$ i następnie całkując to równanie po wszystkich prędkościach rozkładu ($f_i = 0$ dla prędkości nieskończenie wielkich), uzyskuje się uogólnione i uśrednione po rozkładzie prędkości równanie określające bilans tej wielkości (równanie zachowania).

Obierając jako $\psi_i(\mathbf{v}_i)$ masę cząstki m_i , jej pęd $m_i \mathbf{v}_i$, czy energię $\frac{1}{2} m_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i)$, wielkości podlegające zasadzie zachowania dla gazów jednoatomowych, otrzymuje się po scałkowaniu równania Boltzmana, uśrednione bilanse masy, pędu i energii dla składnika i mieszaniny gazowej, w którym suma całek członu równania $\sum_j \mathbf{J}(f_i, f_j)$ przedstawia uśrednione po prędkościach oddziaływanie między składnikiem i a wszystkimi składnikami j , co w przypadku bilansu pędu definiuje siłę ciągnięcia (drag force).

Zsumowanie dwóch ostatnich zależności po wszystkich składnikach mieszaniny prowadzi do następujących równań zachowania:

Równanie ciągłości składnika i :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = -\nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (3.15)$$

Bilans pędu mieszaniny:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{v} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \quad (3.16)$$

Bilans energii mieszaniny:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) + \sum_{j=1}^n (\mathbf{j}_j + \rho_j \mathbf{v}) \cdot \mathbf{f}_j \quad (3.17)$$

gdzie:
$$\rho \hat{U} = \frac{3}{2} n k T = \sum_j \frac{1}{2} n_j m_j \int (\mathbf{v}_j - \mathbf{v})^2 f_j d\mathbf{v}_j = \sum_j \frac{1}{2} n_j m_j v_{js}^2 - \frac{1}{2} \rho v^2$$

Jak widać, energia wewnętrzna jest definiowana jako różnica między „całkowitą” energią kinetyczną, a „translacyjną” energią kinetyczną mieszaniny.

Człon reprezentujący oddziaływania między składnikiem i a wszystkimi składnikami j , ulega zerowaniu przy zsumowaniu po składnikach zgodnie z trzecią zasadą Newtona, iż każdej akcji odpowiada równa co do wielkości i przeciwnie skierowana reakcja (np. $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ w bilansie pędu, Patrz Rozdz. 2.1).

Istotne jest przeanalizowanie dokonanego przez autorów wyboru prędkości odniesienia w równaniu Boltzmanna, wokół której określona jest funkcja rozkładu prędkości, to jest średniej masowej prędkości mieszaniny \mathbf{v} .

Według Kerkhofs i Geboersa [10] założenie to prowadzi do definicji dość dziwnej (peculiar) prędkości stosowanej jako zmienna niezależna w równaniu Boltzmanna:

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v} \quad (3.18)$$

podczas gdy prędkość dyfuzji wyraża się następująco:

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_{is} - \mathbf{v} \quad (3.19)$$

gdzie \mathbf{v}_{is} jest prędkością składnika uśrednioną po rozkładzie prędkości molekularnych.

Definicja powyższej prędkości wynika z podstawowego założenia autorów omawianych opracowań, którzy uznali, że molekularne zjawiska transportowe można traktować jako małe perturbacje prędkości mieszaniny wokół średniej prędkości masowej. W konsekwencji powyższego założenia stwierdzili, że przyspieszenie każdego ze składników $\frac{D\mathbf{v}_{is}}{Dt}$ może być w pierwszym przybliżeniu równe przyspieszeniu mieszaniny $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$.

Efektom tych założeń było wprowadzenie „dziwnej prędkości” (3.18) i pojawienia się w bilansie pędu składnika i wielkości $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ prowadzącej do następującej postaci siły napędowej dyfuzji jako wyniku przybliżonego rozwiązania równania Boltzmanna:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{P} \left[\nabla p_i - \rho_i \left(\mathbf{f}_i - \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right) \right] \quad (3.20)$$

Dla wyeliminowania pochodnej $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ zastosowano bilans pędu mieszaniny przy pominięciu tensora naprężeń ścinających:

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \quad (3.21)$$

i wprowadzeniu go do równania (3.20), uzyskując siłę napędową dyfuzji w postaci:

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{\mathbf{P}} \left[\nabla \mathbf{p}_i - \rho_i \mathbf{f}_i - \frac{\rho_i}{\rho} \left(\nabla \mathbf{P} - \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_j \right) \right] \quad (3.22)$$

i ostatecznie bilans pędu składnika w postaci:

$$\mathbf{d}_i = - \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{x}_i \mathbf{x}_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) \quad (3.23)$$

Ta postać siły napędowej dyfuzji (3.22) jest wynikiem eliminacji pochodnej prędkości średniej masowej mieszaniny $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ z równania bilansu pędu składnika,

gdzie została wprowadzona jako konsekwencja założenia „dziwnej prędkości” określającej zmienną niezależną w równaniu Boltzmana.

Według Ketkhoa i Geboersa [10], aby zgodnie z tą metodą opisać zjawiska transportu molekularnego, konieczna jest a priori znajomość średniej prędkości masowej mieszaniny. W ten sposób wielkość ta traktowana jest jako wielkość niezależna od transportu molekularnego składników. Ponadto z eksperymentów Remicka i Geankoplisa [48] wynika, że prędkości składników nie są małe w porównaniu do średniej masowej prędkości mieszaniny.

Powyższe rozważania pozwoliły na przedstawienie przyczyn różnic w siłach napędowych dyfuzji w omawianych opracowaniach w stosunku do mechanicznej teorii dyfuzji.

Pominięte w rozważaniach sprzężenie między strumieniem dyfuzji a tensorem naprężeń ścinających odgrywa istotną rolę w roztworach polimerów [3, 25], jak również w procesach dyfuzji w kapilarach czy porach katalizatorów, ogólnie w ciałach porowatych.

Grad [23] opracował alternatywną metodę wyznaczania funkcji rozkładu prędkości molekularnych, a mianowicie tzw. metodę momentów funkcji rozkładu prędkości, którą Zhdanov i wsp. [24] wykorzystali dla wyprowadzenia bilansu pędu składnika w postaci:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{n}_i \mathbf{n}_j kT}{\mathbf{n}_i \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{js} - \mathbf{v}_{is}) = \nabla \mathbf{p}_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_i - \mathbf{n}_i \mathbf{X}_i \quad (3.24)$$

gdzie $\boldsymbol{\pi}_i$ dane jest zależnością:

$$\boldsymbol{\pi}_i = \eta_i \left[\nabla(\mathbf{v}) + \nabla(\mathbf{v})^T - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \right] \quad (3.25)$$

włączając do siły napędowej dyfuzji dywergencję naprężeń $\boldsymbol{\pi}_i$ jako dodatkowy składnik tej siły.

Zależność (3.24) została wykorzystana przez Masona i wsp. [47] oraz Zhdanova i Roldughina [49] do wyprowadzenia równania transportu molekularnego w ciałach porowatych tzw. Dusty Gas Model.

Kerkhof i Geboers [10], wyprowadzając bilans pędu składnika dla rozrzedzonych gazów jednoatomowych, wykorzystali w zasadzie metodykę rozwiązywania równania Boltzmanna stosowaną w pracach Chapmana i Cowlinga [12] oraz Hirschfeldera i wsp. [13].

Zasadnicza różnica polegała na zastosowaniu jako prędkości odniesienia nie średniej masowej prędkości mieszaniny, a uśrednionej po rozkładzie prędkości \mathbf{v}_{is} .

W związku z tym w pierwszym przybliżeniu funkcji rozkładu $f_i^{(0)}$ wystąpiła zmienna $\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{is}$ w równaniu Boltzmanna.

Ostatecznie bilans pędu składnika wyprowadzony przez tych autorów przedstawia się następująco:

$$\rho_i \frac{\partial \mathbf{v}_{is}}{\partial t} = -\nabla p_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t + \rho_i \mathbf{f}_i - \rho_i \mathbf{v}_{is} \cdot \nabla \mathbf{v}_{is} - P \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \right] \quad (3.26)$$

Celem rozszerzenia wyprowadzonego bilansu pędu składnika, obowiązującego rozcieńczone gazy jednoatomowe, na mieszaniny gazów o wysokich ciśnieniach i ciecze, konieczne było wprowadzenie wielkości uwzględniających odstępstwa od stanu idealnego.

W związku z tym:

- ciśnienie całkowite zastąpiono przez CRT
- gradient ciśnienia cząstkowego przez gradient potencjału chemicznego μ_i

$$C_i \nabla_T \mu_i = C_i \nabla_{T,P} \mu_i + C_i \tilde{V}_i \nabla P$$

otrzymując następującą postać równania (3.26):

$$\rho_i \frac{\partial \mathbf{v}_{is}}{\partial t} = -\rho_i (\mathbf{v}_{is} \cdot \nabla \mathbf{v}_{is}) - C_i \nabla_{T,P} \mu_i - C_i \tilde{V}_i \nabla P + \rho_i \mathbf{f}_i + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t - CRT \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \right] \quad (3.27)$$

Równanie to jest identyczne z równaniem (2.18) wyprowadzonym w oparciu o zasady mechanicznej teorii dyfuzji, przy uwzględnieniu zależności (2.61) definiującej siłę napędową F_i^* .

WNIOSKI

Znaczną część niniejszego opracowania poświęcono szczegółowemu przedstawieniu teorii dyfuzji wieloskładnikowej wykorzystującej zasady mechaniki ośrodków ciągłych. Uczyniono tak dlatego, iż ta teoria dyfuzji wieloskładnikowej charakteryzuje się wyjątkową przejrzystością i prostotą, prezentując podstawowe założenia oraz opis metodyki wyprowadzania konstytutywnych równań dyfuzji w porównaniu do dwóch pozostałych teorii omawianych w tym opracowaniu, wynikających z podstaw nierównowagowej termodynamiki i kinetycznej teorii gazów.

Podstawę rozważań w tej teorii stanowi zasada zachowania pędu dyfundującego składnika mieszaniny o prędkości translacji będącej uśrednioną wartością funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika w mieszaninie przepływającej ze średnią masową prędkością. Wyprowadzony bilans pędu składnika, jak i wynikająca z niego uogólniona siła napędowa dyfuzji definiują dyfuzję stężeniową, dyfuzję ciśnieniową i termiczną, jak również oddziaływanie różnych sił masowych na składnik (dyfuzja wymuszona) oraz sprzężenie strumienia dyfuzji z tensorem naprężeń ścinających. Uzyskane w oparciu o tę teorię równania dyfuzji wieloskładnikowej mogą być stosowane do dowolnej, izotropowej mieszaniny płynnej, jak gazy pod wysokim ciśnieniem, ciecze, roztwory elektrolitów i polimerów oraz plazma.

W wyniku połączenia bilansu pędu składnika ze sformułowaną uogólnioną siłą napędową dyfuzji uzyskuje się w prosty sposób uogólnione równania dyfuzji w sformułowaniach Maxwella-Stefana oraz Ficka-Onsagera, wzajemnie przekształcanych przy wykorzystaniu metod algebry liniowej. Alternatywna postać uogólnionej siły napędowej dyfuzji pozwala na wyciągnięcie ciekawych wniosków. Wynika z niej, iż dyfuzja ciśnieniowa zachodzi jedynie wówczas, gdy masowe parcjalne objętości właściwe składników są różne. Podobnie, wskazuje wyraźnie, iż dyfuzja wymuszona może zachodzić jedynie wówczas, gdy właściwe siły masowe składników indywidualnych są różne. W związku z tym siły grawitacyjne i odśrodkowe nie generują dyfuzji w sposób bezpośredni.

Podstawą analizy wykorzystującej zasady i postulaty termodynamiki nierównowagowej, dla ustalenia konstytutywnych równań dyfuzji, jest różniczkowy bilans entropii mieszaniny wieloskładnikowej przemieszczającej się ze średnią masową prędkością.

Aby wielkości występujące w tym równaniu wyrazić przez strumienie i gradienty prędkości oraz zmiennych stanu, konieczne jest zastosowanie równania Gibbsa, które obowiązuje układy w równowadze termodynamicznej. Założono zatem postulat quasi-równowagi uznając, że lokalnie układ nie jest zbyt odległy od stanu równowagi, charakteryzując się małymi gradientami prędkości i zmiennych stanu.

Człon produkcji entropii w bilansie entropii, który jest sumą iloczynów strumieni i sił napędowych stanowił podstawę opisu dyfuzji molekularnej w układach mieszanin wieloskładnikowych.

Uzyskana w wyniku tych rozważań siła napędowa dyfuzji zawierała gradient potencjału chemicznego (dyfuzja stężeniowa), gradient ciśnienia (dyfuzja ciśnieniowa) i siłę masową określającą dyfuzję wymuszoną. Do tak wyprowadzonej siły napędowej dodano, w sposób zupełnie dowolny, człon, który wynika z bilansu pędu mieszaniny i dotyczy równowagi mechanicznej układu, przy wykluczeniu tensora naprężeń ścinających, jako cząstkowej siły napędowej dyfuzji. Ta dowolność czyni według Cusslera [4] procedurę bazującą na zasadach termodynamiki nierównowagowej niezbyt wiarygodną.

Główne zastrzeżenia w stosunku do teorii dyfuzji, wynikającej z termodynamiki nierównowagowej, dotyczą braku sprzężenia między tensorem naprężeń ścinających, a strumieniem dyfuzji, jak również nieuzasadnionych przekształceń w procedurze wyprowadzania równań dyfuzji.

Podstawę dla wyprowadzenia równań dyfuzji wieloskładnikowej w oparciu o kinetyczną teorię rozrzedzonych gazów jednoatomowych (mechanikę statystyczną) stanowi równanie Boltzmanna, które można traktować jako równanie ciągłości funkcji rozkładu prędkości cząstek składnika mieszaniny gazowej. Klasyczne równanie dyfuzji, będące wynikiem przybliżonych rozwiązań równania Boltzmanna przez Chapmana i Cowlinga [12]; Hirschfeldera, Curtissa i Birda [13] oraz Zhdanova, Kagana i Sazykina [24], może być stosowane jedynie dla układów o niskich naprężeniach ścinających, ze względu na brak zależności między strumieniem dyfuzji, a dywergencją tensora naprężeń.

W wymienionych wyżej opracowaniach przyjęto, jako podstawowe założenie, iż molekularne zjawiska transportu są wynikiem małych fluktuacji prędkości wokół średniej masowej prędkości mieszaniny.

Efektom tego założenia było wprowadzenie do równania Boltzmanna jako zmiennej niezależnej „dziwnej prędkości” cząstki odniesionej do średniej masowej prędkości mieszaniny. Spowodowało to wystąpienie w bilansie pędu składnika pochodnej $\frac{Dv}{Dt}$ i konieczność wyeliminowania jej w wyniku zastosowania bilansu pędu miesza-

niny, co skomplikowało znacznie siłę napędową dyfuzji.

W alternatywnym rozwiązaniu równania Boltzmanna, Kerkhof i Geboers [10] wykorzystali w zasadzie metodykę rozwiązywania Chapmana i Cowlinga. Zasadnicza różnica polegała na zastosowaniu jako prędkości odniesienia nie średniej masowej prędkości mieszaniny, a uśrednionej po rozkładzie prędkości molekularnych prędkości cząsteczki.

W wyprowadzonym bilansie pędu składnika obok sił napędowych rozwiązań klasycznych wystąpiła również dywergencja tensora naprężeń ścinających jako dodatkowa siła napędowa.

Równanie to, wynikające z podstaw kinetycznej teorii gazów, obowiązuje jedynie układy o rozrzedzonych gazach jednoatomowych. Celem rozszerzenia jego stosowalności na gazy pod wysokim ciśnieniem i ciecze, konieczne było wprowadzenie wiel-

kości uwzględniających odstępstwa od stanu idealnego, to jest gradientu potencjału chemicznego w miejsce ciśnienia cząstkowego składnika.

Należy jednak zaznaczyć, że zależności teoretyczne określające binarne współczynniki dyfuzji \mathcal{D}_{ij} jako wielkości fizykochemiczne wyprowadzono jedynie stosując zasady mechaniki statystycznej. W pozostałych dwóch teoriach są one traktowane jako współczynniki fenomenologiczne i muszą być wyznaczone eksperymentalnie, względnie na podstawie dostępnych wzorów molekularnych teorii mieszanin.

Przedstawiony opis metod wyprowadzania równań dyfuzji wieloskładnikowej w oparciu o trzy najważniejsze teorie dyfuzji pozwala na wyciągnięcie wniosku, iż mechaniczna teoria dyfuzji wieloskładnikowej stwarza najkorzystniejsze warunki stosowania jej w problematyce inżynierii chemicznej i procesowej. Dlatego zdecydowano przedstawić możliwie dokładnie i szczegółowo metodykę formułowania konstytutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej w oparciu o tę teorię, wykorzystując w tym celu publikacje [22, 29-34], aby w ten sposób przybliżyć i rozszerzyć możliwości stosowania podstaw tej teorii w problematyce inżynierii chemicznej i procesowej, oferując logiczną i przejrzystą metodykę analizy.

OZNACZENIA – SYMBOLS

a_i	– aktywność składnika i activity of component i
a_i	– przyspieszenie składnika i , $m\ s^{-2}$ acceleration of component i
B	– indukcja magnetyczna, $kg\ s^{-3}A^{-1}$ magnetic induction
C	– gęstość molowa mieszaniny, $kmol\ m^{-3}$ mixture molar density
C_i	– gęstość molowa składnika i , $kmol\ m^{-3}$ molar density of component i
d_i	– siła napędowa dyfuzji składnika i , m^{-1} diffusion driving force of component i
\mathcal{D}_{ij}	– binarny współczynnik dyfuzji Maxwella, $m^2\ s^{-1}$ Maxwell binary diffusion coefficient
D_{ij}	– wieloskładnikowy współczynnik dyfuzji, $m^2\ s^{-1}$ multicomponent diffusion coefficient
D_i^T	– wieloskładnikowy termiczny współczynnik dyfuzji, $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ multicomponent thermal diffusion coefficient
E	– pole magnetyczne, $-\nabla\Phi$, $V\ m^{-1}$ electric field
F	– stała Faradaya, $96487\ C\ mol^{-1}$ Faraday constant
f	– funkcja rozkładu prędkości cząstek molecular velocity distribution function
$f_{i\alpha}$	– siła masowa rodzaju α na jednostkę masy składnika i , $N\ kg^{-1}$ body force of type α per unit mass of component i

- F_{ij} – siła oporu wywierana na mol składnika i przez składnik j o jednostkowej koncentracji, $\text{N kmol}^{-1}(\text{kmol m}^{-3})^{-1}$
frictional force exerted per mol of component i via its interaction with component j , present at unit concentration
- F_i^* – siła interakcji wywierana na mol składnika i przez wszystkie pozostałe składniki, N kmol^{-1}
the force of interaction exerted on mol i by all other components
- F_{iD}^* – siła ciągnięcia wywierana na składnik i przez wszystkie pozostałe składniki, N kmol^{-1}
drag force exerted on component i by all other components
- F_{iT}^* – siła termoforetyczna działająca na składnik i w wyniku istnienia gradientu temperatury, N kmol^{-1}
thermophoretic force acting on i due to temperature gradient
- g – przyspieszenie grawitacyjne
gravitational acceleration
- I – tensor jednostkowy
unit tensor
- J_i – dyfuzyjny strumień molowy składnika i w odniesieniu do prędkości średniej masowej, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive molar flux of species i with respect to mass average velocity
- j_i – dyfuzyjny strumień masowy składnika i w odniesieniu do prędkości średniej masowej, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive mass flux of species i with respect to mass average velocity
- J_i^λ – dyfuzyjny strumień molowy składnika i w odniesieniu do λ -centrowanej prędkości mieszaniny, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive molar flux of component i with respect to λ -centred velocity of the mixture
- j_i^λ – dyfuzyjny strumień masowy składnika i w stosunku do λ -centrowanej prędkości mieszaniny, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diffusive mass flux of species i with respect to λ -centred velocity of the mixture
- k – stała Boltzmanna
Boltzmann constant
- k_{ij}^T – termiczny stosunek dyfuzyjny, $a_{ij}^T x_i x_j$
thermal diffusion ratio
- M_i – masa molowa składnika i , kg mol^{-1}
molar mass of component i
- m_i – masa cząstki, kg (cząstka)^{-1}
molecular mass
- n – wektor normalny do powierzchni
unit vector perpendicular to the surface
- n – całkowita liczba składników
total number of components
- n_i – gęstość cząstkowa (liczba cząstek) m^{-3}
molecular density
- N_i – całkowity strumień składnika i , $\text{kmol/m}^2 \text{s}^{-1}$
absolute flux of component i
- P – ciśnienie, N m^{-2}
pressure
- p_i – ciśnienie cząstkowe składnika i , N m^{-2}

	partial pressure of component i
q	– liczba reakcji chemicznych w systemie number of chemical reactions in the system
q	– strumień ciepła, $J m^{-2} s^{-1}$ heat flux
r	– wektor pozycji, m position vector
r_p	– szybkość reakcji, $kmol m^{-3} s^{-1}$ reaction rate
r_i	– szybkość produkcji netto składnika i w reakcjach chemicznych, $kmol m^{-3} s^{-1}$ net molar rate of production of species i in chemical reactions
R	– stała gazowa, $J kmol^{-1} K^{-1}$ gas constant
\hat{S}	– entropia na jednostkę masy, $J K^{-1} kg^{-1}$ entropy per unit mass
S	– strumień entropii, $J K^{-1} m^{-2} s^{-1}$ entropy flux
$S_i(t)$	– powierzchnia ograniczająca element kontrolny, m^2 bounding surface of control element
t	– czas, s time
T	– temperatura, K temperature
\hat{U}	– energia wewnętrzna na jednostkę masy, $J kg^{-1}$ internal energy per unit mass
u_i	– prędkość dyfuzyjna składnika i w odniesieniu do prędkości średniej masowej, $v_{is} - v$, $m s^{-1}$ diffusive velocity of component i with respect to mass average velocity, $v_{is} - v$
u_i^λ	– prędkość dyfuzyjna składnika i w odniesieniu do λ -centrowanej prędkości mieszaniny $v_{is} - v^\lambda$, $m s^{-1}$ diffusion velocity of component i with respect to λ -centered velocity of mixture $v_{is} - v^\lambda$
v	– średnia masowa prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ mass average convective velocity of mixture
v^λ	– λ -centrowana prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ λ -centered velocity of the mixture
v^m	– średnia molowa prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ molar average velocity of the mixture
v^o	– średnia objętościowa prędkość mieszaniny, $m s^{-1}$ volume average velocity of the mixture
v_{is}	– uśredniona prędkość składnika i po rozkładzie prędkości, $m s^{-1}$ averaged velocity of component i over the velocity distribution
v_i	– prędkość cząstki, $m s^{-1}$ particle velocity
$V_i(t)$	– objętość elementu kontrolnego, m^3 control element volume
\tilde{v}_i	– parcjalna specyficzna objętość składnika i , $m^3 kg^{-1}$

	partial specific volume of component i
\tilde{V}_i	– parcjalna molowa objętość składnika i , $\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
	partial molar volume of component i
X_i	– siła działająca na cząstkę, $\text{N}(\text{cząstka})^{-1}$
	force per particle
x_i	– udział molowy
	mole fraction
z_i	– ładunek składnika i
	charge number of component i

LITERY GRECKIE – GREEK LETTERS

α_{ij}^T	– dzielnik dyfuzji termicznej $\frac{D_{ij}^T}{\mathcal{D}_{ij}}$
	thermal diffusion factor $\frac{D_{ij}^T}{\mathcal{D}_{ij}}$
γ_i	– współczynnik aktywności
	activity coefficient
Γ_{ij}	– współczynnik termodynamiczny
	thermodynamic factor
δ_{ij}	– delta Kroneckera, $\delta_{ij} = 0$ dla $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ dla $i = j$
	Kronecker delta function, $\delta_{ij} = 0$ for $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ for $i = j$
ε_i	– zbiór członów przyspieszenia i bezwładności (Równ. 2.23)
	collection of acceleration and inertial terms (Eq. 2.23)
η	– współczynnik lepkości mieszaniny, Pa s
	mixture viscosity coefficient
η_i	– parcjalny współczynnik lepkości składnika i , Pa s
	partial viscosity coefficient of component i
λ	– współczynnik lepkości objętościowej mieszaniny, Pa s
	mixture coefficient of bulk viscosity
λ_i	– parcjalny współczynnik lepkości objętościowej, Pa s
	partial coefficient of bulk viscosity
λ_j	– parametr określający ramy odniesienia dyfuzji
	parameter of reference frame for diffusion
Λ_i	– uogólniony strumień dyfuzji
	generalized diffusion flux
μ_i	– potencjał chemiczny, J kmol^{-1}
	chemical potential
$v_{\rho i}$	– współczynnik stechiometryczny składnika i w reakcji ρ
	stoichiometric coefficient of component i in reaction ρ
ρ	– gęstość, kg m^{-3}
	density
ρ_i	– parcjalna gęstość masowa składnika i , kg m^{-3}

	partial mass density of component i
σ	– produkcja entropii, $\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$ rate of entropy production
π	– molekularny tensor naprężeń mieszaniny, N m^{-2} molecular stress tensor of the mixture
π_i	– parcjalny molekularny tensor naprężeń składnika i , N m^{-2} partial molecular stress tensor of component i
τ	– molekularny tensor naprężeń ścinających mieszaniny, N m^{-2} molecular shear stress tensor of the mixture
τ_i	– parcjalny molekularny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} partial molecular shear stress tensor of component i
τ_i^D	– parcjalny dyfuzyjny molekularny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} partial diffusive molecular shear stress tensor of component i
τ_i^t	– całkowity parcjalny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} total partial shear stress tensor of component i
τ^t	– całkowity tensor naprężeń ścinających mieszaniny, N m^{-2} total shear stress tensor of the mixture
φ_i	– współczynnik fugatywności fugacity coefficient
Φ	– potencjał elektryczny, V electric potential
Φ_i	– udział objętościowy składnika i volume fraction of component i
ω	– prędkość kątowna wirowania, radian s^{-1} angular velocity of rotation
ω_i	– udział masowy składnika i mass fraction of component i
ξ_i	– uogólniony udział składu składnika i generalized composition fraction of component i
ξ_{ij}	– współczynnik oporu lub impedancji, interakcji między składnikiem i oraz j , $\text{J s m}^{-5} (\text{m}^3/\text{kmol})^{-2}$ frictional, or impedance, coefficient for interaction between species i and j
χ_i^{el}	– elektryczna podatność składnika i electric susceptibility of component i
χ_i^{mag}	– magnetyczna podatność składnika i magnetic susceptibility of component i

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i, j, k	– składnik component
T, P	– przy stałej temperaturze i ciśnieniu at constant temperature and pressure
s	– wielkość uśredniona po rozkładzie prędkości składnika quantity averaged over the velocity distribution of the species

α	– rodzaj siły masowej type of body force
o	– substancja czysta pure species
\wedge	– wielkość na jednostkę masy quantity per unit mass

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1]. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002. Transport phenomena. John Wiley, New York.
- [2]. Curtiss C.F., Bird R.B., 1999. Multicomponent diffusion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2515-2522.
- [3]. Curtiss C.F., Bird R.B., 1996. Multicomponent diffusion in polymeric liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93, 7440-7445.
- [4]. Cussler E.L., 1997. Diffusion: Mass transfer in fluid systems. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [5]. Lightfoot E.N., 1994. Transport phenomena in living systems. John Wiley, New York.
- [6]. Slattery J.C., 1981. Momentum, energy and mass transfer in continua. Second Ed., R.E. Krieger Publishing Company Huntington, New York.
- [7]. Slattery J.C., 1999. Advanced Transport phenomena. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [8]. Taylor R., Krishna R., 1993. Multicomponent mass transfer. John Wiley, New York.
- [9]. Wesselingh J.A., Krishna R., 2000. Mass transfer in multicomponent mixtures. The Netherlands: Delft University Press.
- [10]. Kerkhof P.J.A.M., Geboers M.A.M., 2005a. Toward a unified theory of isotropic molecular transport phenomena. *AIChE. J.*, 51, 79-121.
- [11]. Kerkhof P.J.A.M., Geboers M.A.M., 2005b. Analysis and extension of the theory of multicomponent fluid diffusion. *Chem. Eng. Sci.*, 60, 3129-3167.
- [12]. Chapman S., Cowling T.G., 1970. The Mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [13]. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., 1964. Molecular theory of gases and liquids. Wiley, New York.
- [14]. Fick A., 1855. Über diffusion. *Ann. Phys. Chem.*, 94, 59-86.
- [15]. Onsager L., 1945. Theories and problems of liquid diffusion. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 46, 241-265.
- [16]. Maxwell J.C., 1866. On the dynamical theory of gases. *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, 157, 49-88.
- [17]. Maxwell J.C., 1868. On the dynamical theory of gases, (with corrections). *Philos. Mag.*, 35, 129-145, 185-217.
- [18]. Stefan J., 1871. Über das gleichgewicht und die bewegung insbesondere die diffusion von gasgemengen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 63, 63-124.
- [19]. de Groot S.S., Mazur P., 1962. Non-equilibrium thermodynamics. North Holland Publication Co. Amsterdam, The Netherlands.
- [20]. Haase R., 1969. The thermodynamics of irreversible processes. Addison-Wesley, London, U.K.
- [21]. Kuiken G.D.C., 1994. Thermodynamics of irreversible processes. John Wiley, Chichester, U.K.
- [22]. Truesdell C., 1984. Rational thermodynamics. Springer-Verlag, New York.
- [23]. Grad H., 1949. On the kinetic theory of rarefied gases. *Commun. Pure Appl. Math.*, 2, 331-407.
- [24]. Zhdanov V., Kagan Y., Sazykin A., 1962. Wpływ lepkościowego przenoszenia pędu na dyfuzję w rozrzedzonych mieszaninach gazów. *Żurnal Eksperymentalnoi i Teoreticzeskiej Fiziki*, 15, 596-602.

- [25]. Agarwal U.S., Dutta A., Mashelkar R.A., 1994. Migration of macromolecules under flow the physical origin and engineering applications. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 1693-1717.
- [26]. Cunningham R.E., Williams R.J.J., 1980. *Diffusion in gases and porous media*. Plenum Press, New York.
- [27]. Mason E.A., Malinauskas A.P., 1983. *Gas transport in porous media: The dusty gas model*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- [28]. Kerkhof P.J.A.M., 1996. A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model. *Chem. Eng. J.*, 64, 319-343.
- [29]. Atkin R.J., Craine R.E., 1976. Continuum theories of mixtures: basic theory and historical development. *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, 29, 209-244.
- [30]. Bowen R.M., 1967. Toward a thermodynamics and mechanics of mixtures. *Arch. Ration. Mech. Anal.* 28, 1-39.
- [31]. Müller I., 1968. A thermodynamic theory of mixtures of fluids. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 28, 1-39.
- [32]. Snell F.M., Spangler R.A., 1967. A phenomenological theory of transport in multicomponent systems. *J. Phys. Chem.*, 71, 2503-2510.
- [33]. Truesdell C., 1962. Mechanical basis of diffusion. *J. Chem. Phys.*, 37, 2336-2344.
- [34]. Datta R., Vilekar S.A., 2010. The continuum mechanical theory of multicomponent diffusion in fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 5976-5989.
- [35]. Whitaker S., 1986. Transport processes with heterogeneous reactions. In: S. Whitaker, A.E. Casano (eds.), *Concepts and Design of Chemical Reactors*, Gordon and Breach, New York.
- [36]. Bearman R.J., Kirkwood J.G., 1958. Statistical mechanics of transport processes. XI. Equations of transport in multicomponent systems. *J. Chem. Phys.*, 28, 130-145.
- [37]. Snell F.M., Aranow R., Spangler R.A., 1967. Statistical – mechanical derivation of partial molecular stress tensors in isothermal multicomponent systems. *J. Chem. Phys.*, 47, 4959-4969.
- [38]. Bielenberg J.R., Brenner H., 2005. A hydrodynamic/Brownian motion model of thermal diffusion in liquids. *Physica A*, 356, 279-293. DOI: 10.1016/j.physa.2005.03.033.
- [39]. Lamm S.H., 2006. Multicomponent diffusion revisited. *Phys. Fluids*, 18, 073101. DOI: 10.1063/1.2221312.
- [40]. Ramshaw J.D., 1993. Hydrodynamic theory of multicomponent diffusion and thermal diffusion in multitemperature gas mixtures. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 18, 121-134.
- [41]. Laity R.W., 1959. General approach to the study of electrical conductance and its relation to mass transport phenomena. *J. Chem. Phys.*, 30, 682-691.
- [42]. Lamm O., 1957. An analysis of the dynamical equations of three component diffusion for the determination of friction coefficients. *J. Phys. Chem.*, 61, 948-952.
- [43]. Spiegler K.S., 1958. Transport processes in ionic membranes. *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1408-1428.
- [44]. Tyrrell H.J.V., Harris K.R., 1984. *Diffusion in liquids*. Butterworth, London, U.K.
- [45]. Eu B.C., 1992. *Kinetic theory and irreversible thermodynamics*. Wiley Interscience, New York.
- [46]. Ferziger J.H., Kaper H.G., 1972. *Mathematical theory of transport processes in gases*. Elsevier, Amsterdam, North-Holland, The Netherlands.
- [47]. Mason E.A., Malinauskas A.P., Erans R.B., 1967. Flow and diffusion of gases in porous media. *J. Chem. Phys.*, 46, 3199-3216.
- [48]. Remick R.R., Geankoplis C.J., 1973. Binary diffusion of gases in capillaries in the transition region between Knudsen and molecular diffusion. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 12, 214-220.
- [49]. Zhdanov V.M., Roldughin V.I., 2002. Kinetic phenomena in the diffusion of gases in capillaries and porous bodies. *Colloid J.*, 64 (1), 1-24. (Przetłumaczone z *Kolloidnyj Zhurnal*, 64 (1) 5-29).
- [50]. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., 2001. *The properties of gases and liquids*. Fifth ed. McGraw-Hill, New York.

OPERACJE WEKTOROWE I TENSOROWE
VECTOR AND TENSOR OPERATIONS

$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i v_i$	– wektor	I
	vector	
$\boldsymbol{\tau} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \tau_{ij}$	– tensor drugiego rzędu	II
	second order tensor	
$\mathbf{vw} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j v_i w_j$	– diada – tensor drugiego rzędu	III
	dyad – second order tensor	
$\nabla = \sum_{i=1}^n \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}$	– operator wektorowy (nabla)	IV
	vector operator (nabla)	
$\nabla S = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \frac{\partial S}{\partial x_i}$	– gradient skalara – wektor	V
	gradient of a scalar – vector	
$\nabla \mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \frac{\partial}{\partial x_i} v_j$	– gradient wektora – tensor	VI
	gradient of a vector – tensor	
$\nabla \cdot \mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial v_i}{\partial x_i}$	– dywergencja wektora – skalar	VII
	divergence of a vector – scalar	
$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^3 \mathbf{e}_k \left[\sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \tau_{ik} \right]$	– dywergencja tensora – wektor	VIII
	divergence of a tensor – vector	
$\nabla \cdot (\mathbf{vw}) = \sum_{k=1}^3 \mathbf{e}_k \left[\sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i w_j) \right]$	– dywergencja diady – wektor	IX
	divergence of a dyad – vector	
$\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \sum_{k=1}^3 \mathbf{e}_k \left[\sum_{i=1}^3 v_i \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right]$	– wektor	X
	vector	

ANDRZEJ BURGHARDT

THEORY OF MULTICOMPONENT DIFFUSION IN FLUID SYSTEMS

In order to formulate the constitutive equations of multicomponent diffusion in fluid mixtures the fundamentals and laws of one of the following theories are usually exploited: of the kinetic theory of gases (statistical mechanics), the thermodynamics of irreversible processes (non-equilibrium thermodynamics) or the theory of mixtures called also the continuum mechanical theory of multicomponent diffusion.

Analysing the methods of derivation of the diffusion equations which are basing on the theories mentioned above leads to the conclusion that the mechanical theory of multicomponent diffusion is characterized by clearly defined fundamentals and assumptions as well as a comprehensive derivation method in comparison to the other two theories.

Therefore the purpose of this paper is to provide a complete and very detailed derivation of the multicomponent diffusion equations based on mechanical theory of multicomponent diffusion, to this end the publications [22, 29-34] have been exploited.

The basis of this theory constitutes the principle of momentum conservation of the diffusing species the translation velocity of which is the averaged value of the distribution function of molecular velocities of the species in the mixture moving with mass-average velocity.

The accumulation of momentum in a control volume is caused by the following phenomena: the surface forces acting on the component within the control volume defined by the partial molecular stress tensor, the external body forces (i.e. gravity, electrostatic and magnetic etc.) acting on the component, the internal forces of interaction between component *i* and all other components of the mixture and the net production of the species momentum by means of chemical reactions taking place in the control volume. From the momentum balance derived results, after some transformations, the generalized driving force of diffusion, which determines the concentration diffusion defined by the gradient of chemical potential, the pressure diffusion and thermal diffusion, the forced diffusion (caused by external body forces), as well as the coupling between diffusion flux and the shear stress tensor.

The interaction force between components *i* and *j* called the diffusional drag force is assumed to be proportional to the difference of velocities of two species. At the molecular level it represents the momentum transfer between *i* and *j* due to molecular collisions.

Connecting this drag force with the generalized driving force of diffusion leads directly to the generalized diffusion equations in the formulations of Maxwell-Stefan and Fick-Onsager, mutually transformable by methods of linear algebra. An alternative form of the general driving force allows us to draw very interesting conclusions. It shows that the pressure diffusion takes place only in these cases where the partial specific volumes of species are different. Similarly, it states that the forced diffusion can proceed only in that case when the specific body forces of the individual species are different. Thus, the gravity and centrifugal forces do not generate diffusion in a direct manner.

Depending on the research goal and physicochemical properties of the system investigated, various forms of the average mixture velocity (mass, molar and volume) are used. In order to generalize and unify the dependences determining the average values of the mixture velocities a relationship has been derived between the average, centered mixture velocity and the parameter λ , which defines the physicochemical properties of the system.

In this way the general diffusion velocity and diffusion flux have been formulated and subsequently introduced into the Maxwell-Stefan and Fick-Onsager equations.

The diffusion equations derived can be applied to any isotropic liquid mixture like gases under high pressure, liquids, solutions of electrolytes, polymers and plasma.

The basis of the analysis which applies the principles and postulates of the nonequilibrium thermodynamic in the method of formulation of constitutive diffusion equations is the differential entropy

balance of the mixture moving with the mass average velocity into which the balances of mass, energy and components of the mixture have been incorporated. In order to express the quantities appearing in this balance by means of fluxes and gradients of the state variables it was necessary to apply the Gibbs equation which is valid only for systems in thermodynamic equilibrium. So, the postulate of the quasi-equilibrium of the system has been assumed considering that locally the system is not far from equilibrium because the gradients of velocity and state variables are small.

The term of entropy production in the entropy balance which is a sum of the products of fluxes and driving forces forms the basis for the description of the molecular diffusion in multicomponent mixtures.

Next, the linearity postulate is used which states that the flux of a species is a linear combination of all the driving forces appearing in the system. The mass-transfer driving force obtained as a result of these considerations contained the gradient of chemical potential (concentration diffusion) the gradient of pressure (pressure diffusion) and the body force (forced diffusion).

To the driving force derived in this way a term is arbitrarily added (for “convenience”) which results from the momentum balance of the mixture and concerns the mechanical equilibrium of the mixture, excluding the shear stress tensor as a partial driving force of diffusion. According to Kerkhof and Geboers [10] this arbitrary addition of a term is probably made to obtain the analog of the driving force as developed in the kinetic theory of dilute gases.

Cussler [4] stated that the derivation procedure based on the principles of nonequilibrium thermodynamic is “intimidating”.

The main criticism with respect to the diffusion theory resulting from the nonequilibrium thermodynamics concerns the lack of coupling between the shear stress tensor and the diffusion flux, resulting from their different tensorial rank according to the postulate of Curie, though this phenomenon has been observed experimentally in polymer solutions, as well as unjustified transformations in the derivation procedure of the diffusion equations.

The fundamental relationship in the kinetic theory of low-density, nonreacting mixtures of monoatomic gases is the Boltzmann equation for the velocity distribution function $f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t)$. This equation can be treated as a continuity equation of the molecular velocity distribution function $f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t)$. The quantity $f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_i \cdot d\mathbf{r}$ is the probable number of molecules of species i which at time t are located within the volume element $d\mathbf{r}$ at position \mathbf{r} and have velocities within $d\mathbf{v}_i$ around \mathbf{v}_i .

The classical diffusion equations which are the result of approximate solutions of the Boltzmann equations by Chapman and Cowling [12], Hirschfelder, Curtiss and Bird [13] and Zhdanov, Kagan and Sazykin [24] can be applied only for systems with low shear stress, because of the lack of the dependency between diffusion flux and the divergence of shear stress tensor.

In the studies cited above the fundamental assumption is that the molecular transport phenomena are the result of small velocity fluctuations around the mass average velocity of the mixture. The effect of this assumption leads to the introduction into the Boltzmann equation as an independent variable “the peculiar velocity” of the molecule referred to the mass average of the mixture. This caused the appearance of the derivative $\frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ in the momentum balance of the species, what complicated considerably the diffusion driving force.

In an alternative solution of the Boltzmann equation, Kerkhof and Geboers [10] exploited in principle the method of solution of Chapman and Cowling. The main difference consisted in applying as the reference velocity the averaged value of the distribution function of molecular velocities instead of the mass average velocity of the mixture. In the momentum balance of the species derived appeared the divergence of the shear stress tensor as an additional driving force besides the driving forces of the classical solutions.

The diffusion equation derived on the basis of the kinetic theory of gases is valid only for systems of diluted monoatomic gases.

In order to enlarge its applicability on gases under high pressure and liquids it was necessary to introduce quantities which take into account the nonideal state of the system i.e. the gradient of the chemical potential instead of the partial pressure of the species.

It has to be stressed that the theoretical relationships determining the binary diffusion coefficients have been developed only applying the principles of the statistical mechanics.

In the remaining two theoretic they are treated as phenomenological coefficients and have to be estimated either experimentally or from correlations of the molecular theory of mixtures. From the description of the three most important theories of diffusion, the aim of which was to present their advantages and shortcomings, results that the mechanical theory of multicomponent diffusion gives the best possibilities for its application in the problems of chemical engineering connected with diffusion and offers a logic and clear method of analysis.

Received: 22.08.2016 r.

Accepted: 24.10. 2016 r.