ROCZNIKI INŻYNIERII BUDOWLANEJ – ZESZYT 17/2017
Komisja Inżynierii Budowlanej Oddział Polskiej Akademii Nauk w Katowicach

PRZEPŁYWY JONÓW W GRADIENTOWEJ TERMOMECHANICE

Jan KUBIK
Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa i Architektury, Opole, Polska

Słowa kluczowe: *termomechanika gradientowa, przepływ jonów.*

1. Wprowadzenie

W pracy opisano przepływ *n*-składnikowej mieszaniny jonów w sieci kapilar. W celu uproszczenia rozważań przyjęto pełne nasycenie i ciągłość każdego ze składników roztworu elektrolitów. Przyjęto ponadto, że w kontakcie powierzchni kapilary z cieczą wystąpią znaczne „skoki” pól prędkości oraz naprężeń, które wymagają gradientowego opisu procesu. Stwierdzenie to sugeruje, by do opisu procesu stosować metody gradientowej termomechaniki (por. [3, 4]). W części mechanicznej postulować będziemy równania parcjalnych i globalnych bilansów masy, ładunku, pędu, co pozwoli w konsekwencji poddać analizie energetykę procesu.

Jednym z istotnych założeń jest przyjęcie, że pole elektryczne każdego ze składników jest sumą pewnego pola średniego oraz odchyłek z niego wynikających, tj. z indywidualnych cech składnika. Następnie zakłada się, że pole średnie znika. Znika wtedy również kulombowska składowa siły masowej w równaniach ruchu – równania te przyjmują wówczas klasyczną postać. W ośrodku występuje jednak nadal transport masy i ładunku (por. [1, 5]).

2. Bilanse masy i ładunku

W niniejszym punkcie opisane zostaną w formie bilansów masy i ładunku elektrycznego przepływy jonowe w ciałach kapilarno-porowatych. Wyodrębnione zostaną w rozważaniach szkielet o właściwościach dielektrycznych oraz roztwory jonów wypełniających przestrzeń kapilar. W pobliżu powierzchni kapilary wytworzy się typowa warstwa podwójna, a przepływy będą występowały w części objętościowej mieszaniny począwszy od dyfuzji w rozmytej warstwie Gouy'a (por. [1, 5]).

Proces opisuje układ bilansów parcjalnych oraz globalnych masy i ładunku w analizowanym układzie wieloskładnikowym. Cząstkowe bilanse masy mają postać (por. [2])

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho^\alpha dV = \int_V \rho R^\alpha dV \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) = \rho R^\alpha \,, \tag{1}$$

a po wprowadzeniu koncentracji $c^\alpha = \rho^\alpha / \rho$, przyjmą formę

$$\rho \frac{d\, c^\alpha}{d\, t} + \nabla \cdot \mathbf{j}^\alpha = \rho R^\alpha\,, \tag{2}$$

przy czym:

$$\mathbf{v}^\alpha = \mathbf{w} + \mathbf{u}^\alpha, \quad \mathbf{j}^\alpha = \rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha,$$
$$\sum_\alpha \mathbf{j}^\alpha = \mathbf{0}\,, \quad \rho\,\mathbf{w} = \sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha .$$

Na tej podstawie globalny bilans masy można zapisać w postaci

$$\sum_\alpha \frac{d}{d\, t} \int_V \rho^\alpha dV = 0 \quad \to \quad \frac{\partial \rho}{\partial\, t} + \nabla \cdot \left(\rho\,\mathbf{w} \right) = 0\,, \tag{3}$$

gdzie:

$$\rho = \sum_\alpha \rho^\alpha \;.$$

Kolejne bilanse dotyczą ładunków elektrycznych $\rho^\alpha e^\alpha$ poszczególnych składników mieszaniny

$$\begin{aligned} &\frac{d}{d\, t} \int_V \rho^\alpha e^\alpha dV = \int_V \rho\, e^\alpha R^\alpha dV \to \\ &\to \frac{\partial}{\partial t} (\rho^\alpha e^\alpha) + \nabla \cdot (\rho^\alpha e^\alpha \mathbf{v}^\alpha) = \rho\, e^\alpha R^\alpha . \end{aligned} \tag{4}$$

Z zależności (4) po zsumowaniu uzyskamy równania zachowania ładunku

$$\begin{aligned} &\sum_\alpha \frac{d}{d\, t} \int_V \rho^\alpha e^\alpha dV = 0 \to \\ &\to \frac{\partial}{\partial t} (\rho\, e) + \nabla \cdot (\rho\, e\, \mathbf{w} + \mathbf{J}) = 0, \end{aligned} \tag{5}$$

gdzie:

$$\begin{aligned} &\rho\, e = \sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha, \\ &\sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{v}^\alpha = \sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha (\mathbf{w} + \mathbf{u}^\alpha) = \rho\, e\, \mathbf{w} + \mathbf{J}, \\ &\mathbf{J} = \sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{u}^\alpha = \sum_\alpha e^\alpha \mathbf{j}^\alpha . \end{aligned} \tag{6}$$

W dalej przedstawianych rozważaniach będą analizowane szczególne przepływy jonowe w przypadku elektroobojętności układu, tj., gdy $\rho\, e = \Sigma_\alpha\, \rho^\alpha e^\alpha = 0$. Przepływy jonowe spełniające warunek elektroobojętności są interesujące poznawczo – szczególnie w opisach problemów elektrochemicznych i ich wykorzystaniu w technologiach wytwarzania materiałów. Procesy tego typu decydują również o starzeniu się materiałów heterogenicznych i korozji.

3. Bilans pędu

Kolejny rozważany w pracy bilans – to bilans pędu. Z uwagi na poruszaną tematykę należy uwzględnić w nim wpływ sił elektrostatycznych. Parcjalne bilanse pędu przyjmą formę

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha dV = \int_V (\rho^\alpha \mathbf{F}^\alpha + \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{E}^\alpha + \mathbf{\Lambda}^\alpha)\, dV + \int_A \tilde{\mathbf{P}}^\alpha \, dA\,, \tag{7}$$

$$\tilde{\mathbf{P}}^\alpha = \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^{\alpha\prime}, \quad \mathbf{P}^\alpha = \boldsymbol{\sigma}^\alpha \cdot \mathbf{n}\,, \quad \mathbf{P}^{\alpha\prime} = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^\alpha \cdot \mathbf{n}\,.$$

W równaniu powyższym $\rho^\alpha \mathbf{F}^\alpha$ i $\rho^\alpha e^\alpha \mathbf{E}^\alpha$ oznaczają odpowiednio parcjalną siłę masową i elektryczną.

Określimy teraz parcjalną składową potencjału elektrycznego φ^α w przypadku ośrodka wieloskładnikowego. Pole to określamy na podstawie siły wzajemnego oddziaływania, jakie zachodzi między ładunkiem próbnym a ładunkiem składnika mieszaniny. Załóżmy, że potencjał składnika α, φ^α, jest sumą potencjału w jego części objętościowej ψ^α i powierzchniowej χ^α, która zlokalizowana jest przy ściance kapilar. Wynikające z nich pole elektryczne ma postać

$$\begin{aligned} \varphi^\alpha &= \psi^\alpha + \chi^\alpha, \\ \mathbf{G}^\alpha &= -\nabla \varphi^\alpha. \end{aligned} \tag{8}$$

Podobnie, jak w rozważaniach kinematyki mieszanin w ujęciu fenomenologicznym, wprowadzimy pojęcie średniego pola elektrycznego **E**.

W ogólnym przypadku parcjalne pole elektryczne $\mathbf{E}^\alpha$ składnika α przedstawimy w postaci sumy pola uśrednionego **E** oraz pola dyfuzyjnego $\mathbf{G}^\alpha$, wynikającego z wewnętrznego potencjału elektrycznego składnika (fazy) α

$$\mathbf{E}^\alpha = \mathbf{E} + \mathbf{G}^\alpha\,, \tag{9}$$

przy czym suma pól $\mathbf{G}^\alpha$ uwzględniających transport składnika α znika. Istotnie

$$\begin{aligned} &\rho^\alpha e^\alpha \mathbf{E}^\alpha = \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{E} + \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{G}^\alpha \rightarrow \\ &\rightarrow \sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{E}^\alpha = \sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{E} + \sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{G}^\alpha = \rho e \mathbf{E}\,, \end{aligned} \tag{10}$$

gdzie:

$$\sum_\alpha \rho^\alpha e^\alpha \mathbf{G}^\alpha = 0\,.$$

W efekcie makroskopowo postrzegamy tylko pole uśrednione **E**. W szczególnym przypadku, kiedy **E** = **0**, mogą w ośrodku wystąpić parcjalne, niezerowe pola elektryczne, które będą wpływały na przepływ masy i ładunku w ośrodku wieloskładnikowym.

W wyniku uczynionych założeń globalny bilans pędu przyjmie formę

$$\sum_{\alpha}\frac{d}{dt}\int_{V}\rho^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha}dV=\sum_{\alpha}\int_{V}(\rho^{\alpha}\mathbf{F}^{\alpha}+\rho^{\alpha}e^{\alpha}\mathbf{E}^{\alpha}+\mathbf{\Lambda}^{\alpha})\,dV+\sum_{\alpha}\int_{A}\left(\boldsymbol{\sigma}^{\alpha}-\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}^{\alpha}\right)\cdot\mathbf{n}\,dA\,, \tag{11}$$

z którego otrzymamy równania ruchu

$$\rho\frac{d\,\mathbf{w}}{d\,t}=\rho\,\mathbf{F}+\nabla\cdot(\boldsymbol{\sigma}-\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}-\sum_{\alpha}\rho^{\alpha}\mathbf{u}^{\alpha}\,\mathbf{u}^{\alpha})+\rho e\mathbf{E}+\sum_{\alpha}\rho^{\alpha}e^{\alpha}\mathbf{G}^{\alpha}\ . \tag{12}$$

W celu wyprowadzenia zależności (12) wykorzystano następujące relacje

$$\begin{gathered}\rho\,\mathbf{F}=\sum_{\alpha}\rho^{\alpha}\mathbf{F}^{\alpha},\\ \sum_{\alpha}\rho^{\alpha}e^{\alpha}(\mathbf{E}^{\alpha})=\sum_{\alpha}\rho^{\alpha}e^{\alpha}(\mathbf{E}+\mathbf{G}^{\alpha})=\rho\,e\,\mathbf{E}+\sum_{\alpha}\rho^{\alpha}e^{\alpha}\mathbf{G}^{\alpha},\\ \sum_{\alpha}\rho^{\alpha}e^{\alpha}\mathbf{G}^{\alpha}=0,\\ \sum_{\alpha}\mathbf{\Lambda}^{\alpha}=0,\\ \sum_{\alpha}\boldsymbol{\sigma}^{\alpha}=\boldsymbol{\sigma},\quad \sum_{\alpha}\rho^{\alpha}\mathbf{u}^{\alpha}\,\mathbf{u}^{\alpha}<<\boldsymbol{\sigma},\\ \sum_{\alpha}\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}^{\alpha}=\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}.\end{gathered} \tag{13}$$

Równanie ruchu (12) ma formę podobną jak w jednoskładnikowym ośrodku ciągłym. Dodatkowo, uwzględniony jest w nim jednak wpływ przepływów masy i ładunku elektrycznego.

Zauważmy, że znikanie oddziaływań elektrostatycznych w równaniach pędu zachodzi zarówno w przypadku elektroobojętności układu ($\Sigma_{\alpha}\,\rho^{\alpha}e^{\alpha}=0$), jak i wówczas, kiedy znika pole elektryczne $\mathbf{E}=\mathbf{0}$.

Oznaczenia symboli

c^{α} – stężenie masowe składnika α, mass concentration of constituent α, [kg/kg];
e – ładunek elektryczny na jednostkę masy ośrodka, electric charge per mass unit of medium, [C/kg];
e^{α} – ładunek elektryczny na jednostkę masy składnika α, electric charge per mass unit of constituent α, [C/kg];
$\mathbf{j}^{\alpha}$ – wektor gęstości strumienia masy składnika α, mass flux density vector of constituent α, [kg/(m^2·s)];
t – czas, time, [s];
$\mathbf{u}^{\alpha}$ – wektor prędkości dyfuzyjnej składnika α, diffusive velocity vector of constituent α, [m/s];
$\mathbf{w}$ – wektor prędkości barycentrycznej, barycentric velocity vector, [m/s];

$\mathbf{v}^\alpha$ – wektor prędkości składnika α, velocity vector of constituent α, [m/s];

$\mathbf{E}$ – wektor natężenia pola elektrycznego, vector of electric field, [N/C];

$\mathbf{E}^\alpha$ – wektor natężenia pola elektrycznego przypadający na składnik α, vector of electric field related to constituent α, [N/C];

$\mathbf{F}$, $\mathbf{F}^\alpha$ – wektor przyspieszenia grawitacyjnego, gravitational acceleration vector, [m/s^2];

$\mathbf{G}^\alpha$ – wektor natężenia pola elektrycznego związany z transportem składnika α, vector of electric field related to transport of constituent α, [N/C];

$\mathbf{J}$ – składowa dyfuzyjna wektora gęstości prądu elektrycznego, diffusive component of current density vector, [C/(m^2·s)];

$\mathbf{P}^\alpha$ – obciążenie powierzchni zewnętrznej ośrodka wywołujące naprężenia opisane tensorem $\boldsymbol{\sigma}^\alpha$, load of external surface of medium causing stress described by tensor $\boldsymbol{\sigma}^\alpha$, [Pa];

$\mathbf{P}^{\alpha\,\prime}$ – obciążenie powierzchni zewnętrznej ośrodka wywołujące naprężenia gradientowe opisane tensorem $\boldsymbol{\tau}^\alpha$, load of external surface of medium causing gradient stress described by tensor $\boldsymbol{\tau}^\alpha$, [Pa];

R^α – źródło masy składnika α na jednostkę masy, mass source of constituent α per mass unit, [kg/(kg·s)];

α – indeks składnika ośrodka, index of constituent of a medium;

φ^α – potencjał pola elektrycznego przypadającego na składnik α, potential of electrical field related to constituent α, [(N·m)/C];

ρ – gęstość masy ośrodka, mass density of medium, [kg/m^3];

ρ^α – gęstość masy składnika α, mass density of constituent α, [kg/m^3];

$\boldsymbol{\sigma}$ – tensor naprężeń, stress tensor, [Pa];

$\boldsymbol{\sigma}^\alpha$ – tensor naprężeń przypadających na składnik α, stress tensor related to constituent α, [Pa];

$\boldsymbol{\tau}$ – tensor naprężeń gradientowych, gradient stress tensor, [Pa·m];

$\boldsymbol{\tau}^\alpha$ – tensor naprężeń gradientowych przypadających na składnik α, gradient stress tensor related to constituent α, [Pa·m];

$\boldsymbol{\Lambda}^\alpha$ – przekaz pędu na jednostkę objętości składnika α od pozostałych składników, transfer of momentum per volume unit of constituent α from the rest of constituents, [(kg/(m^2·s^2)];

$\mathbf{0}$ – wektor zerowy, zero vector;

d/dt – pochodna materialna po czasie, material time derivative, [s^{-1}];

∂/∂t – cząstkowa pochodna po czasie, partial time derivative, [s^{-1}];

∇ – operator nabla, nabla operator, [m^{-1}].

Literatura

[1] Koryta, J., Dvorak, J., Bahackova, V.: Elektrochemia, PWN, Warszawa, 1980.

[2] Kubik, J.: Thermodiffusion flows in a solid with a dominant constituent, Mitteilungen aus dem Institut für Mechanik, Ruhr-Universität Bochum, 44, Bochum, 1985.

[3] Kubik, J.: Gradientowa termomechanika, OW PO, Opole, 2015.

[4] Nowacki, W., Olesiak, Z.: Termodyfuzja w ciałach stałych, PWN, Warszawa, 1991.

[5] Sobczyk, L., Kisza, A.: Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa, 1981.

IONIC FLOW IN THE GRADIENT THERMOMECHANICS

Summary

Mass, momentum and electrical charge flows in multi-component medium are analysed in the work. In particular, a general gradient description of the processes is considered in case of electroneutrality of medium based on the formulations of balances for these quantities.