Transzport tárgyalása

→ fenomenologikus tárgyalás

→ később irrev. TD – ONSAGER tárgyalás

→ változás t-ben ⇝ kémiai anyagok koncentrációja

⇝ kémiai reakció

→ változás t-ben, változás helyben → koncentráció

→ lehet kémiai reakció

→ lehet k. r. nélkül is!

↓

anyagmennyiség

(kémiai anyag) vándorol

↓

nem csak anyagmennyiség

más mennyiség is vándorolhat

"térben és időben!

↓

transzport

Transzport →

mi vándorol ⇝ hő (belső energia)

⇝ anyag

⇝ töltés

⇝ impulzus

---

extenzív mennyiségek

→ áramlás jellemzése

→ fluxus

→ egységnyi idő alatt, egységnyi felületen átjutott menny.

→ mi hozza létre a mennyiség fluxusát

→ általánosított erő → intenzív menny. gradiense

(extenzív ↔ intenzív pár → irrev TD.)

→ fluxus → vektor } egyszerűsítés
→ gradiens → vektor } egy dimenziós eset

→ fluxus ↔ gradiens összefüggés

→ tapasztalati (kvantitatív összefüggés)

→ jöjjön egy közelítés! → ezt csináljuk!

↓

Áll. egyenlet

$$\underbrace{\frac{1}{A}\cdot\frac{dX}{dt}}_{\substack{X \text{ fluxusa} \\ \text{ext. fluxusa} \\ \text{fluxussűrűség}}} = -\underbrace{\alpha}_{\text{vezetési együttható}}\cdot\underbrace{\nabla Y}_{\substack{Y \text{ gradiense} \\ \downarrow \\ \text{intenzív}}}$$

lineáris kapcsolat !!!

Egy dimenzió

$$\frac{1}{A}\cdot\left(\frac{dX}{dt}\right)_x = \alpha\cdot\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_{t,y,z}$$

TRANSZPORTFOLYAMATOK FENOMENOLOGIKUS LEÍRÁSA

Transzportfolyamatok összefoglalása

A transzportfolyamatok táblázatos összefoglalása: RM. 8.1. táblázat

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

8.1. táblázat: Példák a linearitási törvényre

Vegyük észre:

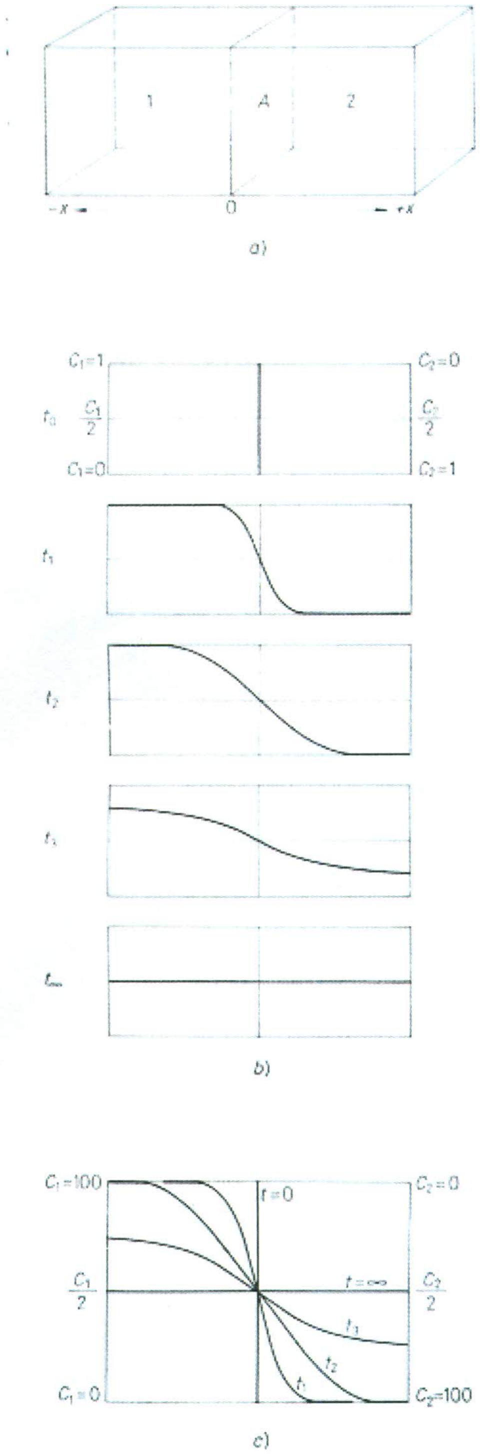
1. egydimenziós tárgyalás
2. a felület az egyenlet jobb oldalán szerepel
3. az első négy esetben térbeli áramlásról van szó, a kémiai reakciók esetében nincs térbeli áramlás
4. az első három esetben skalár típusú mennyiség áramlik (elektromos töltés, energia, anyag), a viszkózus áramlásnál egy vektor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

TRANSZPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: A DIFFÚZIÓ

A diffúzió jelensége

Adott hőmérsékleten a kémiai potenciál inhomogenitása következtében fellépő komponensáram.

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



ÁBRA: Berecz 2.3.13. ábra

Mit látunk? Koncentráció-idő profilokat.

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

függőleges csőben

Fick I.

$$\frac{1}{A}\cdot\left(\frac{dn}{dt}\right)_x = -D\cdot\left(\frac{dc}{dx}\right)_t$$

$$\underline{J}_n = -D\nabla \underline{c}$$

Fick II. törvénye

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

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

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

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

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

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

Fick I. törvényének általános alakját

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

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

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

→ határfeltételek
→ kezdeti feltételek
→ peremfeltételek
→ kémiai probléma dizájnja
→ megoldás

vagy explicit módon kiírva

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

$c = c(r, t)$

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

Hővezetés → Fourier tv.

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

Elektromos áram → Ohm tv.

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dq}{dt} = -k \cdot \nabla \phi$$

φ : el. pot. → V

$\frac{d\varphi}{dx}$: el. térerősség (x komp.) → V/m

q : elt töltés → C

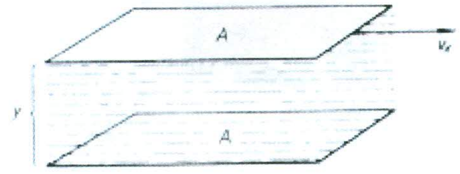
$\frac{dq}{dt}$: áramerősség → A

k : fajlagos vezetés → $S \cdot m^{-1}$

TRANSZPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: AZ IMPULZUS TRANSZPORTJA

A jelenség értelmezése

ÁBRA: Berecz 2.3.1.



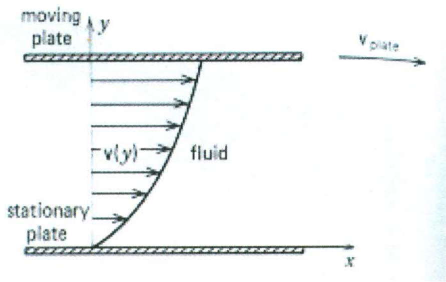
2.3.1. ábra. A viszkozitás értelmezéséhez

- Két párhuzamos y távolságra elhelyezkedő lemez, közte folyadék. A felső lemezt mozgatjuk egyenletes sebességgel.

- A folyadék mozog, felső rétegtől lefelé egyre csökkenő sebességgel.

- Miért kezdenek mozogni az alsóbb folyadékrétegek? A felsőbb folyadékrétegek felől impulzus adódik át az alsóbb rétegeknek.

ÁBRA: Berry-Rice-Ross: Physical Chemistry



- Az impulzus átadásának iránya a folyadék mozgására merőleges.

- A lemez mozgatásához szükséges erő stacionárius állapotban megegyezik az ellenkező irányú súrlódási erővel.

- A súrlódási erő arányos a lemez felületével (A), a mozgási sebességnek (v_x) a mozgás irányára merőleges gradiensével (dv_x/dy), az arányossági tényező a viszkozitás:

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

- Newton II. törvénye szerint:

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

- Így a fenti egyszerűsített esetben:

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

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

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

- Figyelem!

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

A diffúzió értelmezése egy egyszerű modellen

- *A* keresztmetszetű cső, diffúzió. RM. 8.1. ábra

- A diffundáló anyag koncentrációja a cső mentén egy tetszőlegesen kiválasztott keresztmetszetnél legyen *c*.

- Csak azok a részecskék jutnak át ezen a felületen d*t* idő alatt, melyek d*s* = v*dt* távolságnál közelebb vannak a felülethez (*s* az út, *v* a cső tengelyével párhuzamos sebességkomponens).

- Ennek az útnak $A\mathrm{d}s = Av\mathrm{d}t$ térfogatelem felel meg.

- A térfogatelem részecskeszáma: $\mathrm{d}n = cAv\mathrm{d}t$

- Időegység alatt ezen a térfogaton áthaladó részecskék száma: $\dfrac{dn}{dt} = cAv$.

- Mi a sebesség (v)?
  Közelítés: a Stokes-törvény, mely megadja egy makroszkopikus, v sebességgel haladó, r sugarú gömb, η viszkozitású folyadékban történő mozgására a súrlódási erőt (tengelyirányú komponens):

$$F_s = -6\pi\eta r v$$

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

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

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

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

- Láttuk már, hogy a termodinamikai hajtóerő állandó hőmérsékleten:

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

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

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

- Így a részecske sebessége:

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

- Ebből az A felületen időegység alatt áthaladó részecskeszám:

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

- A modell alapján a diffúzióállandó kifejezése:

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

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

TRANSZPORTFOLYAMATOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA: KERESZTEFFEKTUSOK

A transzport folyamatokra vonatkozó Onsager-féle lineáris összefüggés:

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

vagy részletesebben

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

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

Néhány nevezetes kereszteffektus összefoglalása: RM. Jegyzet 8.2. táblázat

Az extenzív mennyiség árma	Az intenzív mennyiség grádiense (termodinamikai hajtóerő)		
	$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$	$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}$	$\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}x}$
$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}$	hővezetés	Peltier-effektus	Dufour-effektus
$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$	Seebeck-effektus (termoelektromosság)	elektromos áram	elektrokémiai jelenségek, pl. koncentrációs elem
$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}$	termodiffúzió	elektroforézis, elektrolízis	diffúzió

8.2. táblázat: A kereszteffektusok

A legegyszerűbb esetben két hajtóerő működik közre:

$$J_1 = L_{11} \nabla F_1 + L_{21} \nabla F_2$$
$$J_2 = L_{12} \nabla F_1 + L_{22} \nabla F_2$$

A reciprocitási reláció szerint:

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

Példák áttekintése: RM. jegyzet