

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY**

**KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII
POLIMERÓW**

LABORATORIUM Z FIZYKI

Dyfuzyjny Transport Masy

3.1. Wprowadzenie

Dyfuzja jest to proces transportu materii na skutek przypadkowego ruchu ich składników tj.: atomów, cząsteczek i jonów. W gazach wszystkie składniki mieszają się idealnie i mieszanina w efekcie staje się jednorodna, (jednorodność jest w niewielkim stopniu naruszana grawitacją). Dyfuzja substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku jest wolniejsza od procesu dyfuzji w gazach, chociaż charakter procesu jest bardzo podobny. W ciałach stałych natomiast w temperaturze pokojowej dyfuzja zachodzi bardzo wolno. Mechanizm molekularny dyfuzji może być łatwo zrozumiany poprzez założenie, że cząstki w gazach i cieczach znajdują się w stanie „ruchów termicznych” tj. zderzają się ze sobą wykreślając zygzakowatą trajektorię ruchu od zderzenia do zderzenia. Po dostatecznie długim czasie każda cząstka odwiedza każdy punkt przestrzeni (**doskonale mieszanie!**). Taka zygzakowata trajektoria może być obserwowana pod zwykłym mikroskopem, gdy obserwacje dotyczą tak zwanej „cząstki Browna” (**pyłku kwiatowego, kurzu, cząstek polimeru**) i jest zwana „ruchami Browna”.

Jako pierwszy obserwacje nieregularnych ruchów małych cząstek pyłku kwiatowego unoszących się na wodzie prowadził angielski botanik Robert Brown (1773-1858) w 1827 roku. W późniejszym czasie, prace Perrina, Smoluchowskiego, Einsteina, Langevina, wyjaśniły przyczynę ruchów Browna, jako wynik ciągłego bombardowania cząstki Browna przez cząstki cieczy będące w termicznym ruchu. Im mniejsze cząstki Browna, tym ruch bardziej intensywny.

Pełna teoria ruchów Browna znacznie przekracza zakres tego wprowadzenia. Należy jednak wspomnieć o podstawowym równaniu opisującym dynamikę (czyli wiążącym ruch z działającymi siłami):

$$m\dot{a} = -\eta v + F + (\eta k_B T)^{1/2} \xi(t) \quad (3.1)$$

gdzie ηv jest zależną od prędkości siłą tarcia, F jest zewnętrzną siłą działającą na cząstkę Browna (reprezentuje wkład pola potencjalnego, w którym odbywa się ruch, np. pole elektrostatyczne, grawitacyjne, etc.), $\xi(t)$ jest siłą losową, która reprezentuje losowe zderzenia cząstki Browna z cząstkami ośrodka. Równanie (4.1) nosi nazwę równania Langevina.

Amplituda siły losowej zależy od energii cząstek ośrodka i od tarcia. Zależność amplitudy od energii cząstek ośrodka ma prostą interpretację – im większa energia, tym większe prędkości cząstek i siła oddziaływań przy zderzeniach jest większa..

Zależność amplitudy siły losowej od tarcia można zrozumieć w następujący sposób – spadek tarcia oznacza mniejszy kontakt cząstki Browna z otaczającymi ją cząstkami otoczenia, co pociąga jednak za sobą spadek amplitudy siły losowej (w przypadku granicznym próżni: $\eta=0$, ale amplituda siły losowej również wynosi zero). Wzrost liczby oddziaływań z cząstkami otoczenia pociąga za sobą większą amplitudę siły losowej, lecz także wzrost tarcia.

Zakładając tzw. granicę silnego tarcia, ($\eta v \gg ma$) można przy użyciu metod stochastycznego rachunku różniczkowego wyprowadzić równanie Fokkera-Plancka-Kolmogorova

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -C \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

gdzie:

$p(x,t)$ – gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w położeniu x w czasie t ;

$D = k_B T / \eta$ – współczynnik dyfuzji (k_B stała Boltzmanna, T – temperatura)

$C = F / \eta$ – współczynnik dryfu;

Równanie (3.2) jest cząstkowym równaniem różniczkowym. Pozwala ono obliczyć jak zachowywać się gęstość prawdopodobieństwa położenia cząstki Browna w czasie. Właściwa interpretacja powyższego równania jest kluczem do zrozumienia dyfuzyjnego transportu masy. Pierwszą i najważniejszą, jest ta, że $p(x,t)$ jest odpowiednikiem koncentracji w postaci ułamka. Ta równoważność wydaje się być oczywista, jeśli weźmiemy pod uwagę hipotezę ergodyczną tj. równoważność dwóch średnich: średniej po czasie (jedna cząstka obserwowana w dostatecznie długim czasie) i średniej po populacji (wiele cząstek nie oddziałujących ze sobą obserwowanych w krótkim czasie). Bazując na tym możemy wykorzystać równania na ewolucję gęstości prawdopodobieństwa dla jednej cząstki Browna do analizy ewolucji pola stężeń.

Współczynnik dyfuzji jest miarą efektywności procesu dyfuzji i jest równy:

$$D = \frac{1}{2} \delta^2 / \tau \text{ lub } D = \frac{1}{2} \delta \cdot v, \text{ gdzie } \delta \text{ to długość skoku, } \tau \text{ jest czasem trwania skoku, } v$$

jest prędkością losowo poruszającej się cząstki.

Współczynnik dryfu równy: $C = (p - q) \frac{\delta}{\tau}$ jest miarą siły pola potencjalnego, które powoduje, że poruszająca się cząstka preferuje jeden z kierunków ruchu w zależności od pola (cięższe cząstki poruszają się zgodnie z polem grawitacji, jony poruszają się zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego, itd.)

W wykonywanym ćwiczeniu wybrano układ: esencja herbaciana w wodzie, gdzie nie ma aktywnego pola zewnętrznego, w związku z czym $C = 0$ (pole grawitacji jest zbyt słabe by wpływać na ruch cząstek herbaty). Konsekwentnie zatem, mamy następujące równanie ewolucji dla pola koncentracji cząstek esencji:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad 0 < x < l \quad t > 0 \quad (3.3)$$

$$c(x, 0) = 0 \quad (3.4)$$

$$c(0, t) = 1 \quad (3.5)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_L = 0 \quad (3.6)$$

gdzie: L - wysokość słupa herbaty w cylindrze.

3.2. Pomiary

- a) Napełnić cylinder miarowy na 1000ml wodą do objętości około 800ml. Do biurety nalać około 30ml wody. Poprzez otwarcie kranika woda z biurety spływa do cylindra, wypełniając gumowy wąż i wypychając pęcherzyki powietrza.
- b) Do biurety nalać 50 ml esencji, otworzyć bardzo wolno kranik biurety pozwalając na spływanie substancji do cylindra. Wszystkie czynności należy wykonywać bardzo

ostrożnie i wolno, tak aby na dnie cylindra powstała wyraźna warstwa herbaty (wysokość warstwy około 0.8 cm).

- c) Należy mierzyć wysokość L jaka zostanie osiągnięta przez front herbaty po 24, 48, 72 i 96 godzinach.
- d) Wyniki zebrać w tabeli

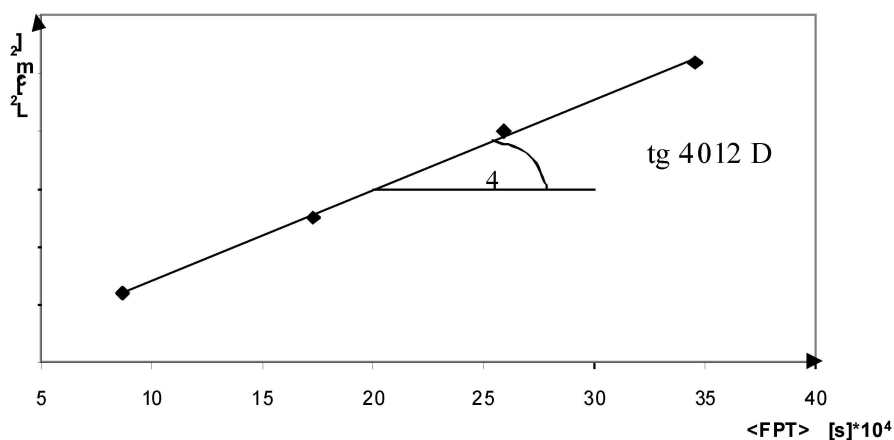
Numer pomiaru	Czas [s]	Wysokość słupa herbaty [cm]
1		
2		
3		
4		

3.3 Wyniki, obliczenia i niepewność pomiaru

W celu obliczenia współczynnika dyfuzji $D \left[\frac{cm^2}{s} \right]$ korzystamy ze wzoru na tzw. średni czas pierwszego przejścia $\langle FPT \rangle$. Jest to czas, po którym front herbaty osiąga pewną wysokość L:

$$\langle FPT \rangle \cong \frac{L^2}{12D} \tag{3.7}$$

Z równania (3.7) rysujemy liniową zależność L^2 od $\langle FPT \rangle$:



$$L^2 = 12D \langle \text{FPT} \rangle \quad (3.8)$$

W celu obliczenia współczynnika dyfuzji należy użyć metody regresji liniowej.

Na podstawie danych zgromadzonych w tabeli można również wyliczyć średnią wartość współczynnika dyfuzji D , a następnie porównać z wartością wyznaczoną metodą regresji liniowej.

Wyznaczyć niepewności pomiaru dla współczynników dyfuzji obliczonych oboma sposobami.

3.4 Program dyfuzja.jar

Program umożliwia rozwiązywanie równania dyfuzji za pomocą dwóch metod: symulacji metodą błędzenia przypadkowego i za pomocą całkowania równania różniczkowego metodą różnic skończonych w schemacie jawnym.

Błądzenie przypadkowe wykorzystuje analogię prostego procesu stochastycznego - cząstek, które w kolejnych chwilach czasu mogą wykonywać skok o dx w lewo lub w prawo do procesu dyfuzji. Związek wyprowadza się następująco: jeśli prawdopodobieństwo skoku w prawo to p , skoku w lewo to q , to prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w pozycji $(x, t+dt)$ - $P(x, t+dt)$ można wyrazić jako:

$$P(x, t+dt) = P(x-dx, t)p + P(x+dx, t)q \quad (3.11)$$

Rozwijając lewą stronę równości w szereg Taylora względem czasu, a prawą względem położenia, uzyskujemy:

$$P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \Delta t = P(x, t)(p+q) - (p-q) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \Delta x + \frac{(p+q)}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \Delta x^2 \quad (3.12)$$

Przyjmując $p+q=1$, po prostych przekształceniach, uzyskujemy:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -(p-q) \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

Jest to równanie dyfuzji z współczynnikiem dryfu równym $C = (p-q) \frac{\Delta x}{\Delta t}$ oraz współczynnikiem dyfuzji

$$D = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \quad (3.14)$$

Rozwiązywanie równania dyfuzji w schemacie jawnym polega na przybliżeniu pochodnych za pomocą skończonych ilorazów różnicowych (krócej: różnic - stąd nazwa metody: metoda różnic skończonych). Równanie dyfuzji (bez dryfu)

$$\partial P(x,t) / \partial t = D \partial^2 P(x,t) / \partial x^2 \quad (3.15)$$

możemy w tym układzie zapisać jako:

$$[P(x,t+\Delta t)-P(x,t)] / \Delta t = D [P(x+\Delta x,t)-2P(x,t)+P(x-\Delta x,t)] / \Delta x^2 \quad (3.16)$$

(sposób zapisania drugiej pochodnej może wydawać się nieoczywisty, lecz to jest dokładnie ten wzór jaki uzyskamy, stosując **dwukrotnie** iloraz różnicowy: raz by uzyskać pierwszą pochodną P , a następnie po raz kolejny by obliczyć "pochodną z pochodnej", czyli drugą pochodną z P).

Stabilność schematu różnicowego

Sposób obliczania pochodnych powoduje, że łatwo obliczyć P w kolejnej chwili czasu, znając rozkład w chwili bieżącej. Jednak ta łatwość obliczeniowa to koniec zalet tego zapisu różnic skończonych. Okazuje się, że rozwiązania są wrażliwe na długość kroku Δt : jeśli jest on zbyt duży, to rozwiązanie staje się **niestabilne** i drobne błędy (np. zaokrągleń) propagują się do nieskończoności, niszcząc rozwiązanie (stabilne są schematy różnicowe, w których pochodna przestrzenna zależy od $t+\Delta t$ chwili czasu, ale to mocno komplikuje obliczenia).

Jak określić stabilność schematu różnicowego? Pamiętamy pojęcie szeregu Fouriera. Dowolny sygnał można zapisać w postaci sumy sinusów i cosinusów. Pamiętając wzór Eulera $e^{ikx} = \cos(kx) + i \sin(kx)$, możemy stwierdzić, że zamiast sumy sinusów i cosinusów, możemy też wykorzystać sumę zespolonych eksponent. Ponieważ eksponenty łatwo różniczkować, wykorzystamy to poniżej. Załóżmy, że błąd reprezentowany jest właśnie takim czynnikiem eksponencjalnym o amplitudzie A , Ae^{ikx} i podstawmy go do naszego schematu różnicowego:

$$P(x,t+\Delta t) = P(x,t) + D [P(x+\Delta x,t)-2P(x,t)+P(x-\Delta x,t)] \Delta t / \Delta x^2 \quad (3.17)$$

$$A(t+\Delta t) e^{ikx} = A(t) e^{ikx} [1 + D (e^{ik\Delta x} - 2 + e^{-ik\Delta x}) \Delta t / \Delta x^2] \quad (3.18)$$

Zwracam uwagę, że po prawej stronie czynnik $A(t) e^{ikx}$ był wspólny dla obydwu sumowanych członów i dlatego został wyjęty przed nawias (proszę przypomnieć sobie co oznacza występowanie sumy w wykładniku eksponenty w pochodnej po położeniu). Upraszczając powyższe, wykorzystując w nawiasie wzór Eulera i nieparzystość funkcji sinus, uzyskujemy:

$$A(t+\Delta t) = A(t) [1 + D (2\cos k\Delta x - 2) \Delta t / \Delta x^2] \quad (3.19)$$

A następnie,

$$A(t+\Delta t)/A(t) = 1 + 2D (\cos k\Delta x - 1) \Delta t / \Delta x^2 \quad (3.20)$$

Jeśli stosunek $|A(t+\Delta t)/A(t)| > 1$, to błąd ulega wzmocnieniu i w szybkim czasie narasta do nieskończoności. Dla uzyskania stabilności musimy zatem mieć $|A(t+\Delta t)/A(t)| < 1$. Kiedy to jest możliwe? W nawiasie okrągłym mamy wartość z przedziału $(-2, 0)$, która jest mnożona przez $2D\Delta t / \Delta x^2$. Wynik (ujemny) dodawany jest do jedynki. Wniosek z tego taki, że od strony wartości dodatnich, iloraz $|A(t+\Delta t)/A(t)|$ jedynki nie przekroczy. Natomiast aby nie przekroczył jedynki od strony wartości ujemnych, musimy zażądać by

$$2 D\Delta t / \Delta x^2 < 1 \quad (3.21)$$

Stąd, warunek stabilności to:

$$\Delta t < \Delta x^2 / 2 D \quad (3.22)$$

Praca z programem dyfuzja.jar

Program oferuje możliwość ustawiania szeregu parametrów symulacji w okienkach pól tekstowych. Są to, kolejno:

- Krok czasowy dt - odstęp czasu w którym w symulacji wyznaczany jest nowy rozkład gęstości na podstawie rozkładu poprzedniego. W przypadku symulacji w schemacie jawnym, wielkość tego kroku decyduje o stabilności, a w przypadku błędzenia przypadkowego, krok dt wyznacza odległość dx między węzłami siatki symulacji (długość skoku błędzących cząstek). Dzieje się tak z powodu konieczności utrzymywania relacji $D=dx^2/2dt$.
- Krok przestrzenny dx - możliwy do ustawiania jedynie w symulacji w schemacie jawnym. Oznacza odstęp dx między kolejnymi wartościami gęstości, prezentowanymi na ekranie. Należy pamiętać, że powiększając dokładność rozwiązania (zmniejszając dx), trzeba zadbać o stabilność schematu obliczeniowego dobierając odpowiednio małe dt .
- Długość - umożliwia ustalenie rozmiaru przestrzeni w której zachodzi dyfuzja (np. długości cylindra).
- Czas całkowity - umożliwia określenie w którym momencie zakończyć symulację.
- Współczynnik dyfuzji - umożliwia podanie współczynnika dyfuzji badanego układu.
- Ilość cząstek w błędzeniu przypadkowym - umożliwia ustalenie początkowej ilości cząstek wykorzystywanych w błędzeniu przypadkowym. Im większa liczba cząstek, tym gładziej rozwiązania (tym łatwiej obliczyć gęstość z dyskretnej ilości cząstek w danym węźle).
- Stężenie na lewym brzegu - umożliwia ustalenie lewego warunku brzegowego, tj. stężenia w punkcie $x=0$. Podając wartość ujemną, zadaje się warunek odbijający (strumień w tym punkcie będzie równy zero).
- Stężenie na prawym brzegu - umożliwia ustalenie prawego warunku brzegowego, analogicznie jak na lewym brzegu.
- Dryf - umożliwia ustawienie dryfu w symulacji błędzenia przypadkowego. Dryf zadajemy podając różnicę $(p-q)$.

- Ilość wyświetlanych krzywych - umożliwia określenie ilości krzywych wyświetlanych na wykresie. Aby nie zaciemniać wyników, dobrze jest ten parametr utrzymywać tak niskim, jak to możliwe. Rozsądna wartość domyślna została ustalona na 10 - oznacza to rysowanie krzywej w odstępach czasu równych jednej dziesiątej czasu całkowitego.

Ponadto, daje do dyspozycji przełącznik rodzaju symulacji: błędzenia przypadkowego lub schematu jawnego.

Program zajęć:

1. Uruchomić symulację z wartościami domyślnymi w schemacie jawnym ($dt=1E-5$).
2. Uruchomić symulację z wartościami domyślnymi w metodzie błędzenia przypadkowego (możesz zechcieć zwiększyć krok dt do $1E-4$ aby przyspieszyć obliczenia kosztem nieco gorszej rozdzielczości wyników). Zaobserwować podobieństwa, różnice, gradient koloru w symulowanym „cylindrze z herbatą”.
3. Przełączyć się na analizę w schemacie jawnym. Zmienić krok dt tak, aby nieznacznie naruszał stabilność, np. dla wartości domyślnych, można przyjąć $dt=5.01E-5$. Zaobserwować zachowanie rozwiązań. Poeksperymentować z symulacją i sprawdzić co dzieje się przy większych i mniejszych wartościach dt .
4. Przejść do błędzenia przypadkowego. Ustawić $dt=1E-4$. W celu obserwacji dryfu, proszę ustalić $(p-q)=0.2$. Zaobserwować „travelling wave”.
5. Przy włączonym dryfie, zmienić stężenie na lewym brzegu do 0.1, a prawy brzeg ustawić na odbijanie (-1). Zaobserwować wyniki.
6. Wyłączyć dryf $(p-q)=0$. Ustawić obydwie warunki brzegowe na odbijanie (= -1). Włączyć przycisk "warunek początkowy". Pojawi się szereg suwaków, obrazujących stężenie w cylindrze w chwili $t=0$. Ustawić środkowy suwak na maksimum. Ustawić $dt=5E-3$. Włączyć symulację. Należy zaobserwować jak powstaje krzywa rozkładu normalnego (rozkładu Gaussa).
7. Przełączyć się na analizę w schemacie jawnym. Ustawić $dt=1E-5$, należy obserwować jak powstaje krzywa Gaussa.
8. Ustawić jeszcze jeden suwak na maksimum w „warunku początkowym”. Należy obserwować jak powstaje krzywa rozkładu Gaussa.
9. Ustawić wszystkie suwaki w “warunku początkowym” na maksimum, warunki brzegowe ustawić na zero. Maksymalny czas symulacji ustawić na $1E-1$. Obserwować proces desorpcji.
10. Ustawić wszystkie suwaki w “warunku początkowym” na zero, a następnie warunki brzegowe ustawić na wartość 1. Obserwować proces sorpcji.
11. Należy spróbować zasymulować doświadczenie z esencją z herbaty. Ustawić odpowiednią wysokość L , współczynnik dyfuzji, czas doświadczenia (należy przeliczyć dni na sekundy). Ustawić na lewym brzegu wartość stężenia 1, na prawym brzegu 0 lub -1 (ścianka odbijająca). Należy sprawdzić, czy zmiany stężenia na prawym brzegu zakłócają wynik.

3.5 Pytania

1. Zdefiniuj pojęcie dyfuzji. Podaj pierwsze i drugie prawo Ficka, omów występujące w nich wielkości, podaj ich jednostki.
2. Wyprowadź II prawo Ficka.
3. Czym są ruchy Browna i jaka jest przyczyna tego zjawiska?
4. Co modeluje i na czym polega proces błędzenia przypadkowego? Jak powiązać go ze zjawiskiem dyfuzji?
5. Wyprowadź wzór na różnicę skończoną zastępującą drugą pochodną w równaniu (3.16).
6. Na czym polega zjawisko dryfu? Czym może ono zostać spowodowane? Jak ujmuje się je w symulacji błędzenia przypadkowego?
7. Sformułuj zagadnienie opisujące proces dyfuzji barwnika w cylindrze (3.3-3.6). Omów rolę warunków brzegowych w tak postawionym zagadnieniu.
8. W jakim celu do rozwiązywania równań różniczkowych stosuje się metody numeryczne? Jakie są ich przewagi/słabe strony w porównaniu z metodami analitycznymi?
9. Dlaczego w równaniu Langevina pojawia się siła losowa?
10. Omów równanie Fokkera-Plancka-Kołmogorova

3.6. Literatura

1. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 1993
2. Grzywna Z.J., Łuczka J., Acta Pharm. Jugosl., 1991, nr 41, s. 327-344
3. Landau L.D., Lifszyc E.M., Hydrodynamika, PWN, Warszawa, 2009