

OSZACOWANIE ENERGII DYFUZJI W PRZYPADKU WILGOTNEGO POWIETRZA

Jerzy WYRWAŁ, Andrzej MARYNOWICZ, Jadwiga ŚWIRSKA
Politechnika Opolska, Opole

1. Wprowadzenie

Analizując przenoszenie masy i energii w przegrodach budowlanych, które są złożonymi strukturami wieloskładnikowymi, korzystamy często z osiągnięć teorii mieszanin wieloskładnikowych [1]. W teorii tej, energię wewnętrzną mieszaniny definiuje się jako sumę energii wewnętrznej składników i energii dyfuzji. Energia ta będzie przedmiotem dalszych analiz; w szczególności zaś podjęta zostanie próba oszacowania jej wartości liczbowej w przypadku mieszaniny binarnej (dwuskładnikowej).

Punktem wyjścia rozważań jest energia kinetyczna właściwa składnika mieszaniny

$$k_{\alpha} = \frac{1}{2} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}. \quad (1)$$

Wykorzystując w powyższej definicji kluczową w teorii mieszanin relację [2]

$$\mathbf{u}_{\alpha} = \mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}, \quad (2)$$

po prostych przekształceniach dostajemy zależność

$$k_{\alpha} = \frac{1}{2} (\mathbf{u}_{\alpha} + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{u}_{\alpha} + \mathbf{v}) = k + u_{D\alpha} + \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}. \quad (3)$$

Z uwagi na powyższą zależność oraz podstawowe w teorii mieszanin związki

$$\rho = \sum \rho_{\alpha}, \quad (4)$$

$$\mathbf{j}_{\alpha} = \rho_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}, \quad \sum \mathbf{j}_{\alpha} = \mathbf{0}, \quad (5)$$

możemy energię kinetyczną składnika mieszaniny zapisać w postaci

$$\sum \rho_{\alpha} k_{\alpha} = \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \sum \rho_{\alpha} u_{D\alpha}, \quad (6)$$

gdzie

$$u_{D\alpha} = \frac{1}{2} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha} \quad (7)$$

jest właściwą energią kinetyczną ruchu dyfuzyjnego, zwaną *energiją dyfuzji składnika* [2].

Gęstość energii dyfuzji mieszaniny $\sum \rho_\alpha u_{D\alpha}$ jest więc sumą energii kinetycznych uporządkowanych ruchów dyfuzyjnych składników. Ponieważ w trakcie mieszania się składników ich pędy dyfuzyjne $\rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha$ znoszą się wzajemnie, czyli $\sum \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \equiv \mathbf{0}$, to w ujęciu fenomenologicznym energię dyfuzji zaliczamy do energii wewnętrznej składnika [3].

Jak już wspomniano, energię wewnętrzną mieszaniny definiuje się jako sumę cząstkowej energii wewnętrznej składników $\rho_\alpha u_\alpha$ i ich energii dyfuzji, czyli [2]

$$\rho u = \sum \rho_\alpha (u_\alpha + u_{D\alpha}). \quad (8)$$

Z (7) i (8) wynika, że w przypadku zaniku ruchu dyfuzyjnego (mieszania się składników), $\mathbf{u}_\alpha \equiv \mathbf{0}$, energia mieszaniny staje się sumą cząstkowej energii wewnętrznej składników, czyli $\rho u = \sum \rho_\alpha u_\alpha$. Ponieważ energia wewnętrzna składnika zależy od energii ruchu cieplnego i energii wiązań, zaś jego energia dyfuzji zależy od trudnej w interpretacji prędkości dyfuzyjnej, to określenie sensu fizycznego tak zdefiniowanej energii wewnętrznej nie jest proste.

Energia wewnętrzna mieszaniny musi spełniać równanie bilansu energii, którego postać różniczkowa (lokalna) jest w najprostszym przypadku następująca [1]:

$$\partial_t(\rho u) + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (9)$$

gdzie całkowity wektor gęstości strumienia cieplnego w mieszaninie określony jest złożoną zależnością [2]

$$\mathbf{q} = \sum [\mathbf{q}_\alpha + (u_\alpha + u_{D\alpha}) \mathbf{j}_\alpha - \mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{u}_\alpha]. \quad (10)$$

Chociaż formalnie rzecz biorąc postać równania (9) jest taka sama jak odpowiedniego równania w przypadku continuum materialnego, to z uwagi na definicje (8) i (10) równania te nie są tożsame.

Energia dyfuzji (7), chociaż jej definicja jest prosta, stwarza bardzo istotne problemy związane z jej wykorzystaniem w zastosowaniach praktycznych. W takich przypadkach musimy bowiem odpowiedzieć na następujące pytania:

- a) Jak ją należy wyznaczyć?
- b) Jaka jest jej wartość w porównaniu z energią wewnętrzną składnika?

Próbę odpowiedzi na powyższe pytania – w prostym przypadku mieszaniny binarnej jaką jest wilgotne powietrze – zawiera następny punkt.

2. Oszacowanie energii dyfuzji

Ponieważ wilgotne powietrze jest ośrodkiem płynnym, będącym dwuskładnikową mieszaniną pary wodnej v i suchego powietrza a , traktowaną jako mieszanina gazów doskonałych, to w dalszych rozważaniach wygodniej jest zastąpić energię wewnętrzną składnika jego entalpią, $u_\alpha = h_\alpha - p_\alpha v_\alpha$, a więc zapisać wyrażenie (8) w następującej postaci

$$\rho u = \sum \rho_\alpha u_\alpha + \sum \rho_\alpha u_{D\alpha} = \sum (\rho_\alpha h_\alpha - p_\alpha v_\alpha) + \sum \rho_\alpha u_{D\alpha}, \quad \alpha = a, v. \quad (11)$$

Z powyższej zależności wynika, że sumę cząstkowej energii wewnętrznej składników mieszaniny określa zależność

$$\begin{aligned} \sum \rho_\alpha u_\alpha &= \sum \rho_\alpha (h_\alpha - p_\alpha v_\alpha) = \rho_a (h_a - p_a v_a) + \rho_v (h_v - p_v v_v) = \\ &= \rho_a h_a + \rho_v h_v - p_a - p_v. \end{aligned} \quad (12)$$

Określając entalpię mieszaniny relacją

$$\rho_a \left(h_a + \frac{\rho_v}{\rho_a} h_v \right) = \rho_a h, \quad (13)$$

oraz wykorzystując prawo DALTONA

$$p = p_a + p_v, \quad (14)$$

zapisujemy zależność (12) w postaci

$$\sum \rho_\alpha u_\alpha = \rho_a h - p. \quad (15)$$

Z definicji (7) wynika, że występującą we wzorze (11) sumę energii dyfuzji można przedstawić w postaci

$$\sum \rho_\alpha u_{D\alpha} = \frac{1}{2} \sum \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{u}_\alpha. \quad (16)$$

Korzystając z prawa FICKA

$$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha = -\rho D \nabla c_\alpha, \quad \alpha = a, v, \quad (17)$$

zapisujemy energię dyfuzji jako

$$\rho_\alpha u_{D\alpha} = \frac{\rho}{2\rho_\alpha} \rho D^2 \nabla c_\alpha \cdot \nabla c_\alpha = \frac{\rho}{2c_\alpha} D^2 \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i}, \quad \alpha = a, v, \quad (18)$$

gdzie uwzględniono związek

$$\rho_\alpha = c_\alpha \rho, \quad \alpha = a, v. \quad (19)$$

Zależność (18) pozwala przedstawić sumę energii dyfuzji w postaci

$$\sum \rho_\alpha u_{D\alpha} = \rho_a u_{D\alpha} + \rho_v u_{D\alpha} = \left(\frac{\rho}{2c_a} D^2 \frac{\partial c_a}{\partial x_i} \frac{\partial c_a}{\partial x_i} + \frac{\rho}{2c_v} D^2 \frac{\partial c_v}{\partial x_i} \frac{\partial c_v}{\partial x_i} \right). \quad (20)$$

Z uwagi na oczywiste relacje

$$\sum_\alpha c_\alpha = c_a + c_v = 1 \rightarrow c_a = 1 - c_v, \quad \frac{\partial c_a}{\partial x_i} = -\frac{\partial c_v}{\partial x_i}, \quad (21)$$

możemy wyrażenie (20) zapisać jako

$$\sum \rho_{\alpha} u_{D\alpha} = \frac{\rho D^2}{2(1-c_v)c_v} \frac{\partial c_v}{\partial x_i} \frac{\partial c_v}{\partial x_i} \cong \frac{\rho D^2}{2c_v} \frac{\partial c_v}{\partial x_i} \frac{\partial c_v}{\partial x_i}, \quad (22)$$

gdyż $c_v \ll 1$ (np. przy $\varphi = 90\%$ wartość $c_v = 0,0129$).

Ponieważ koncentrację pary wodnej wiąże z jej ciśnieniem cząstkowym (parcjalnym) zależność

$$c_v = \frac{P_v}{\rho R_v T}, \quad (23)$$

to po jej uwzględnieniu w wyrażeniu (22) dostajemy

$$\sum \rho_{\alpha} u_{D\alpha} \cong \frac{D^2}{2R_v T p_v} \frac{\partial p_v}{\partial x_i} \frac{\partial p_v}{\partial x_i}. \quad (24)$$

W przypadku jednowymiarowym, kiedy to wszystkie funkcje są zależne tylko od zmiennej x_1 , powyższe wyrażenie przyjmuje postać

$$\sum \rho_{\alpha} u_{D\alpha} \cong \frac{D^2}{2R_v T p_v} \left(\frac{dp_v}{dx_1} \right)^2. \quad (25)$$

Suma ta będzie miała dużą wartość liczbową (a taki przypadek chcemy rozważyć w celu jej porównania z sumą energii cząstkowych) w przypadku dużego gradientu ciśnienia cząstkowego pary wodnej. Obliczmy ją zatem w przypadku warstwy powietrza o grubości $d = 0,01\text{m}$, ($x_1 \in [0;0,01]$) i temperaturze $T = 293,15\text{K}$ ($\Theta = 20^\circ\text{C}$), przy wilgotności względnej po jej obu stronach równej $\varphi(0) = 99\%$ oraz $\varphi(0,01) = 1\%$. Ponieważ $p_{sat}(293,15) = 2340\text{Pa}$, to $p_v(0) = \varphi(0)p_{sat} = 2317\text{Pa}$ oraz $p_v(0,01) = \varphi(0,01)p_{sat} = 23\text{Pa}$, i w konsekwencji $\frac{dp_v}{dx_1} = \frac{p_v(0,01) - p_v(0)}{d} = -229400\text{Pa/m}$.

Ponieważ w przypadku pary wodnej $R_v = 462\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, zaś $D = 2,48 \cdot 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$, to wartości liczbowe prawej strony zależności (25) odpowiednio wynoszą

$$\left. \frac{D^2}{2R_v T p_v} \left(\frac{dp_v}{dx_1} \right)^2 \right|_{x=0} = 0,52 \cdot 10^{-7}\text{J/m}^3, \quad \left. \frac{D^2}{2R_v T p_v} \left(\frac{dp_v}{dx_1} \right)^2 \right|_{x=0,01} = 0,52 \cdot 10^{-5}\text{J/m}^3.$$

Entalpię właściwą wilgotnego powietrza w funkcji jego wilgotności względnej określa zależność [4]

$$h(\varphi) = c_{pa}\Theta + 0,622 \frac{\varphi P_{sat}}{p_{atm} - \varphi P_{sat}} (c_{pv}\Theta + r_o) \quad (26)$$

Podstawiając do (26) $\Theta = 20^\circ\text{C}$, $c_{pa} = 1,005\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $c_{pv} = 1,88\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $r_o = 2501\text{kJ/kg}$, dostajemy $h(99\%) \cong 57\text{kJ/kg}$ oraz $h(1\%) \cong 20\text{kJ/kg}$. Przyjmując dalej

$p = p_{atm} = 101,3 \text{ kN/m}^2$ oraz $\rho_a = 1,2047 \text{ kg/m}^3$, dostajemy następujące wartości liczbowe prawej strony zależności (15) po obu stronach warstwy: $\rho_a h - p_{atm}|_{x=0} = -0,326 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, oraz $\rho_a h - p_{atm}|_{x=0,01} = -0,766 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

Ponieważ z rozważań wynika, że w rozpatrywanym przypadku wartość sumy cząstkowej energii wewnętrznej składników mieszaniny jest rzędu

$$\sum \rho_a u_a \cong 10^5 \text{ J/m}^3, \quad (27)$$

zaś rząd maksymalnej wartości sumy energii dyfuzji wynosi

$$\max \sum \rho_a u_{D\alpha} \cong 10^{-5} \text{ J/m}^3, \quad (28)$$

zatem obie te wielkości dzieli 10 rzędów wielkości, czyli

$$\sum \rho_a u_a \gg \max \sum \rho_a u_{D\alpha}. \quad (29)$$

Można zatem przyjąć, że całkowitą energię dyfuzji (8) określa prostsza zależność

$$\rho u = \sum \rho_a u_a. \quad (30)$$

Z powyższych rozważań wynika, że w przypadku wilgotnego powietrza energię dyfuzji można wyznaczyć przy wykorzystaniu prawa FICKA. Jej wielkość jest w porównaniu z cząstkową energią wewnętrzną pomijalnie mała. O tym czy powyższy wniosek jest słuszny również w przypadku innych mieszanin i w innych warunkach, nie można wyrokować bez odpowiednich analiz.

3. Wnioski

- 1) Energię dyfuzji związaną z procesem mieszania się składników w rozpatrywanej dwuskładnikowej mieszaninie pary wodnej i suchego powietrza można praktycznie pominąć.
- 2) Wydaje się, że powyższy wniosek jest ważny, gdyż znacznie upraszcza analizę wielu problemów technicznych, w których wykorzystuje się teorię mieszanin.

Oznaczenie symboli

- c – współczynnik dyfuzji, diffusion coefficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
- c_p – ciepło właściwe, specific heat [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$],
- D – współczynnik dyfuzji, diffusion coefficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$],
- h – entalpia, enthalpy [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$],
- \mathbf{j} – gęstość strumienia dyfuzyjnego, diffusion flux density [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$],
- r_o – ciepło parowania, heat of vaporisation [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$],
- p – ciśnienie, pressure [Pa],
- \mathbf{q} – strumień ciepła, heat flux [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$],
- R_v – stała gazowa pary wodnej, water vapour gas constant [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$],

- T** – tensor naprężeń, stress tensor [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$],
- T* – temperatura, temperature [K],
- u* – energia wewnętrzna, internal energy [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$],
- u** – prędkość dyfuzyjna, diffusion velocity [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],
- v** – prędkość, velocity [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],
- x* – współrzędna, coordinate [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],
- φ – wilgotność względna, relative humidity [-],
- ρ – gęstość, density [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Indeksy dolne (subscripts)

- a* – suche powietrze, dry air,
- atm* – atmosferyczny, atmospheric,
- D* – dyfuzja, diffusion,
- i* – wskaźnik, index (=1,2,3),
- sat* – nasycony, saturated,
- v* – para wodna, water vapour,
- α – składnik, constituent,
- ϑ – temperatura, temperature [$^{\circ}\text{C}$].

Operatory (operators)

- o** – wektor zerowy, zero vector,
- \cdot – iloczyn skalarny, scalar product,
- ∂_i – pochodna cząstkowa, partial derivative,
- ∇ – operator HAMILTONA, HAMILTON'S operator,
- \sum – suma, sum.

Literatura

- [1] Wyrwał J.: Termodynamiczne podstawy fizyki budowli, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole 2004.
- [2] Truesdell C.: Rational Thermodynamics, Springer-Verlag, New York 1984.
- [3] Rutkowski J.: Podstawy bilansowania masy, pędu, energii i entropii, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1976.
- [4] Szymański W., Wolańczyk F.: Termodynamika powietrza wilgotnego, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2004.

ESTIMATION OF DIFFUSION ENERGY IN WET AIR

Summary

The diffusion energy causes significant difficulties with its evaluation and physical interpretation. In this paper an attempt of estimation of energy of diffusion in case of binary mixture of dry air and water vapour was made. It was pointed out that its magnitude is negligible low in comparison with internal partial energy.