

## ENERGETYKA PRZEPLYWÓW JONOWYCH W TEORII GRADIENTOWEJ

Jan KUBIK

Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa i Architektury, Opole, Polska

**Słowa kluczowe:** bilans energii, przepływ jonów, teoria gradientowa.

### 1. Wprowadzenie

Teoria gradientowa pozwala uwzględniać w opisach wpływ zjawisk powierzchniowych, a w tym istnienie podwójnej warstwy elektrycznej na granicy fazowej materiałów [1, 6]. Z tej też przyczyny analizujemy przepływy jonów w materiale o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej z zakresie teorii gradientowej [3, 4]. W szczególności analizować będziemy energetykę przepływu  $n$ -składnikowej mieszaniny jonów w sieci kapilar ośrodka. W celu uproszczenia rozważań przyjmować będziemy pełne nasycenie i ciągłość każdego ze składników roztworu elektrolitów. Założenie to pozwala stosować do opisu procesu metody termomechaniki ośrodków wieloskładnikowych. W pracy przedstawiono równania parcjalnych i globalnych bilansów energii oraz nierówności wzrostu entropii (por. [2, 4, 5]). Na podstawie przytoczonych bilansów sformułowane zostaną ogólne postacie równań fizycznych oraz ograniczenia przebiegu analizowanego procesu. W następstwie istnieje możliwość sformułowania termodyfuzyjnych zadań początkowo-brzegowych przepływów jonowych w ciałach kapilarno-porowatych.

### 2. Bilanse energii

Podstawą rozważań jest sumaryczny bilans energii w ośrodku wieloskładnikowym z uwzględnieniem efektów elektrostatycznych. Bilans ma formę podobną do bilansu energii w teorii gradientowej (por. [3, 4]), natomiast dodatkowo uwzględniono wpływ parcjalnych sił Coulomba jako dodatkowej siły masowej

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha}) dV = \sum_{\alpha} \left( \int_V \rho^{\alpha} r^{\alpha} + \rho^{\alpha} \mathbf{F}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha} + \rho^{\alpha} e^{\alpha} \mathbf{E}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha} + E^{\alpha} \right) dV + \sum_{\alpha} \int_A (\boldsymbol{\sigma}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^{\alpha} \cdot \mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{q}^{\alpha}) \cdot \mathbf{n} dA . \quad (1)$$

Po przekształceniach ogólnego bilansu energii (1) otrzymamy

$$\int_V \rho \frac{d}{dt} (U + K) dV = \int_V (\rho r + \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{w} + \sum_{\alpha} \rho^{\alpha} e^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \mathbf{E}^{\alpha}) dV +$$

$$+ \int_A \sum_{\alpha} \left\langle \left( \boldsymbol{\sigma}^{\alpha} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^{\alpha} \right) \cdot \mathbf{w} + \left[ \frac{1}{3 \rho^{\alpha}} \text{tr} \left( \boldsymbol{\sigma}^{\alpha} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^{\alpha} \right) - \left( U^{\alpha} + K^{\alpha} \right) \right] \rho^{\alpha} \mathbf{u}^{\alpha} - \mathbf{q}^{\alpha} \right\rangle \cdot \mathbf{n} dA, \quad (2)$$

gdzie:

$$\sum_{\alpha} \rho^{\alpha} e^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \mathbf{E}^{\alpha} = \sum_{\alpha} \rho^{\alpha} e^{\alpha} (\mathbf{v} + \mathbf{u}^{\alpha}) \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{G}^{\alpha}) = \rho e \mathbf{w} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \sum_{\alpha} e^{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot \mathbf{G}^{\alpha}.$$

Wykorzystując równania ruchu (por. [3, 4]), bilans (2) oraz parcjalne bilanse masy [3], w których wprowadzono potencjał chemiczny  $M^{\alpha} = U^{\alpha} + K^{\alpha} - 1 / (3 \rho^{\alpha}) \text{tr} (\boldsymbol{\sigma}^{\alpha} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^{\alpha})$  oraz prędkości tensora odkształceń (zdefiniowanego relacją  $2 \mathbf{d} = \nabla \mathbf{w} + \mathbf{w} \nabla$ ) otrzymamy ostateczną postać równania określającego zmiany energii wewnętrznej w ośrodku

$$\rho \frac{dU}{dt} = \rho r - \nabla \cdot \mathbf{q} + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{d} - \sum_{\alpha} \nabla \cdot (M^{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha}) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \sum_{\alpha} e^{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot \mathbf{G}^{\alpha} \quad (3)$$

lub

$$\rho \frac{dU}{dt} = \rho r - \nabla \cdot \mathbf{q} + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{d} +$$

$$+ \sum_{\alpha} \left( \rho \frac{dc^{\alpha}}{dt} M^{\alpha} - \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \nabla M^{\alpha} \cdot \mathbf{j}^{\alpha} + e^{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot \mathbf{G}^{\alpha} \right) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}. \quad (4)$$

Wprowadzając potencjał chemiczny  $M^{\alpha}$  założyliśmy upraszczająco, że w składnikach podlegających transportowi tensory naprężeń parcjalnych mają formę kulistą – czyli, że prawdziwe są zależności:  $\boldsymbol{\sigma}^{\alpha} = 1/3 \text{tr} \boldsymbol{\sigma}^{\alpha} \mathbf{I}$  i  $\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^{\alpha} = 1/3 \text{tr} (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^{\alpha}) \mathbf{I}$ .

### 3. Nierówność rezydualna

Przytoczony w poprzednim punkcie bilans energii uzupełnimy nierównością wzrostu entropii (por. [4])

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^{\alpha} S^{\alpha} dV \geq \sum_{\alpha} \int_V \frac{\rho^{\alpha} r^{\alpha}}{T} dV - \sum_{\alpha} \int_A \frac{\mathbf{q}^{\alpha}}{T} \cdot \mathbf{n} dA, \quad (5)$$

skąd

$$T \rho \frac{dS}{dt} \geq \rho r - \nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T}, \quad (6)$$

przy czym założyliśmy upraszczająco, że

$$T \sum_{\alpha} S^{\alpha} \rho^{\alpha} \mathbf{u}^{\alpha} \approx 0.$$

Eliminując z równania (4) i nierówności (6) człony  $\rho r - \nabla \cdot \mathbf{q}$  otrzymamy nierówność rezydualną

$$\begin{aligned}
& -\rho \frac{dU}{dt} + \rho \frac{dS}{dt} T + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{d} + \\
& + \sum_{\alpha} \rho M^{\alpha} \frac{dc^{\alpha}}{dt} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot (\nabla M^{\alpha} - e^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \geq 0.
\end{aligned} \tag{7}$$

Nierówność ta powinna być spełniona w każdym realnym przepływie termodyfuzyjnym jonów w ciele kapilarno-porowatym. Spełnione powinny być przy tym warunki elektroobojętności układu ( $\sum_{\alpha} \rho^{\alpha} e^{\alpha} = 0$ ) oraz pomijania dyfuzyjnych składowych naprężeń parcjalnych. W rozważaniach termodynamicznych często korzysta się z nierówności (7) po wprowadzeniu do niej innych potencjałów termodynamicznych – np. energii swobodnej  $\rho A$  lub entalpii swobodnej  $\rho K$ . Nierówność rezydualna (7) – po linearyzacji, przyjmie wówczas odpowiednio formy

$$\begin{aligned}
& -\rho \frac{\partial A}{\partial t} - \rho S \frac{\partial T}{\partial t} + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{d} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{d} + \\
& + \sum_{\alpha} \rho M^{\alpha} \frac{\partial c^{\alpha}}{\partial t} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot (\nabla M^{\alpha} - e^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \geq 0
\end{aligned} \tag{8}$$

lub

$$\begin{aligned}
& -\rho \frac{\partial K}{\partial t} - \rho T \frac{\partial S}{\partial t} + \boldsymbol{\varepsilon} : \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} + \nabla \boldsymbol{\varepsilon} : \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \\
& + \sum_{\alpha} \rho M^{\alpha} \frac{\partial c^{\alpha}}{\partial t} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot (\nabla M^{\alpha} - e^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \geq 0.
\end{aligned} \tag{9}$$

Nierówności (7)-(9) można wykorzystać przy wyprowadzaniu równań fizycznych procesu.

#### 4. Równania fizyczne

Analizować będziemy proces termomechaniczny związany z przepływami termodyfuzyjnymi jonów w materiale kapilarno-porowatym przy  $\rho R^{\alpha} = 0$ .

Jako zmienne niezależne omawianego procesu wystąpią stężenia  $c^{\alpha}$ , temperatura  $T$  i tensor odkształcenia  $\boldsymbol{\varepsilon}$ . Wyznaczają one przestrzeń historii  $\boldsymbol{\Lambda}^T = (c^{\alpha}, T, \boldsymbol{\varepsilon}, \nabla \boldsymbol{\varepsilon})$ , Natomiast energia swobodna  $\rho A$ , entropia  $\rho S$  i tensor naprężeń  $\boldsymbol{\sigma}$  są funkcjami historii  $\boldsymbol{\Lambda}$ .

Przyjmując w szczególności, że nierówność (8) będzie spełniona w przypadku każdego rzeczywistego wyboru historii  $\boldsymbol{\Lambda}$ , uzyskamy po przekształceniach następującą jej formę

$$\begin{aligned}
& \left( -\rho \frac{\partial A}{\partial T} - \rho S \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \left( -\rho \frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} + \boldsymbol{\sigma} \right) : \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t} + \left( -\rho \frac{\partial A}{\partial (\nabla \boldsymbol{\varepsilon})} + \boldsymbol{\tau} \right) : \nabla \mathbf{d} + \\
& + \sum_{\alpha} \left( -\rho \frac{\partial A}{\partial c^{\alpha}} + \rho M^{\alpha} \right) \frac{\partial c^{\alpha}}{\partial t} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot (\nabla M^{\alpha} - e^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \geq 0.
\end{aligned} \tag{10}$$

Stąd otrzymamy ogólne postacie równań fizycznych

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T}, \quad \sigma = \rho \frac{\partial A}{\partial \varepsilon}, \quad M^\alpha = \frac{\partial A}{\partial c^\alpha}, \quad \tau = \rho \frac{\partial A}{\partial (\nabla \varepsilon)}, \quad (11)$$

oraz dodatkowo, na podstawie ograniczeń narzucanych przez nierówność (10), że:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T, \quad \mathbf{j}^\alpha = \rho^\alpha \mathbf{u}^\alpha = -D^\alpha (\nabla M^\alpha - e^\alpha \mathbf{G}^\alpha) \quad \text{i} \quad \mathbf{J} = \sum_\alpha e^\alpha \mathbf{j}^\alpha = \sigma \mathbf{E}. \quad (12)$$

Z równania określającego strumień masy wynika, że przepływ ten jest sumą strumienia dyfuzyjnego oraz elektrycznego, wywołanego migracją jonów w sieci kapilar.

### 5. Analiza równań fizycznych procesu

W niniejszym punkcie rozpatrywać będziemy szczególny stan równowagi termodynamicznej analizowanego procesu przepływów jonowych, który zachodzi, kiedy:  $T = \text{const.}$ ,  $c^\alpha = \text{const.}$ ,  $\varepsilon = \text{const.}$ ,  $\nabla M^\alpha = 0$ ,  $\nabla T = 0$  i  $\nabla \varepsilon = \mathbf{0}$ .

W konsekwencji przy  $\rho A = 0$ , zniknie strumień ciepła opisany wektorem  $\mathbf{q}$ , ale w dalszym ciągu wystąpi przepływ jonów

$$\mathbf{j}^\alpha = -D^\alpha e^\alpha \mathbf{G}^\alpha. \quad (13)$$

Wynik ten wskazuje, że przepływ jonów jest niezależny od zachodzącego procesu termomechanicznego, a energia swobodna  $\rho A$  jest niezależna od wpływów elektrycznych. Wykazaliśmy też, że znikanie kulombowskiej składowej siły masowej w równaniach równowagi wewnętrznej nie oznacza znikania przepływów jonowych.

Przeanalizujemy jeszcze człony związane z przepływami masy w nierówności (10)

$$-\sum_\alpha \mathbf{j}^\alpha \cdot \nabla M^\alpha + \sum_\alpha e^\alpha \mathbf{j}^\alpha \cdot \mathbf{G}^\alpha \geq 0. \quad (14)$$

Jeżeli wpływy te analizować z osobna, to równania fizyczne powinny mieć postać

$$\mathbf{j}^\alpha = -D^\alpha \nabla M^\alpha, \quad D^\alpha > 0, \quad e^\alpha \mathbf{j}^\alpha = \sigma^\alpha \mathbf{G}^\alpha, \quad \sigma^\alpha > 0. \quad (15)$$

Z porównania otrzymanych równań wnosimy, że  $-D^\alpha \nabla M^\alpha = (\sigma^\alpha / e^\alpha) \mathbf{G}^\alpha$ , a dalej

$$\nabla M^\alpha = \mathbf{G}^\alpha, \quad \text{skąd} \quad -D^\alpha = \frac{\sigma^\alpha}{e^\alpha}. \quad (16)$$

Wynika stąd, że pole wektorowe  $\mathbf{G}^\alpha$  nie może być nowym, dowolnym polem w równaniach na strumienie jonów. Nie ma więc sensu analizować cząstkowych przepływów jonów, ponieważ są one liniowo zależne od przepływu masy. W konkluzji można jedynie stwierdzić, że należy oba te przepływy analizować łącznie jako przepływ masy, a więc ograniczenie (14) słusznie jest przepisać w postaci

$$-\sum_{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot (\nabla M^{\alpha} - e^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}) \geq 0. \quad (17)$$

Jeżeli zaś pole  $\mathbf{G}^{\alpha}$  posiadałoby potencjał, tj.  $\mathbf{G}^{\alpha} = -\nabla \varphi^{\alpha}$ , to nierówność ta przyjmie formę

$$-\sum_{\alpha} \mathbf{j}^{\alpha} \cdot \nabla (M^{\alpha} + e^{\alpha} \varphi^{\alpha}) \geq 0, \quad (18)$$

a stąd

$$\mathbf{j}^{\alpha} = -D^{\alpha} \nabla Z^{\alpha}, \quad Z^{\alpha} = M^{\alpha} + e^{\alpha} \varphi^{\alpha}. \quad (19)$$

Potencjał  $Z^{\alpha}$  stanowi uogólnienie potencjału elektrochemicznego analizowanego w elektrochemii. W szczególności zaś, kiedy  $\varphi^1 = \varphi^2 = \dots = \varphi^n = \varphi$ , to otrzymamy, że  $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ .

### Oznaczenia symboli

- $c^{\alpha}$  – stężenie masowe składnika  $\alpha$ , mass concentration of constituent  $\alpha$ , [kg/kg];
- $\mathbf{d}$  – tensor prędkości odkształceń, strain rate tensor, [s<sup>-1</sup>];
- $e^{\alpha}$  – ładunek elektryczny na jednostkę masy składnika  $\alpha$ , electric charge per mass unit of constituent  $\alpha$ , [C/kg];
- $\mathbf{j}^{\alpha}$  – wektor gęstości strumienia masy składnika  $\alpha$ , mass flux density vector of constituent  $\alpha$ , [kg/(m<sup>2</sup>·s)];
- $\mathbf{q}$  – wektor gęstości strumienia ciepła, heat flux density vector, [W/m<sup>2</sup>];
- $\mathbf{q}^{\alpha}$  – wektor gęstości strumienia ciepła przypadający na składnik  $\alpha$ , heat flux density vector related to constituent  $\alpha$ , [W/m<sup>2</sup>];
- $r$  – źródło ciepła na jednostkę masy ośrodka, heat source per mass unit of medium, [J/(kg·s)];
- $r^{\alpha}$  – źródło ciepła na jednostkę masy składnika  $\alpha$ , heat source per mass unit of constituent  $\alpha$ , [J/(kg·s)];
- $t$  – czas, time, [s];
- $\mathbf{u}^{\alpha}$  – wektor prędkości dyfuzyjnej składnika  $\alpha$ , diffusive velocity vector of constituent  $\alpha$ , [m/s];
- $\mathbf{w}$  – wektor prędkości barycentrycznej, barycentric velocity vector, [m/s];
- $\mathbf{v}^{\alpha}$  – wektor prędkości składnika  $\alpha$ , velocity vector of constituent  $\alpha$ , [m/s];
- $A$  – energia swobodna na jednostkę masy, free energy per mass unit, [J/kg];
- $D^{\alpha}$  – parametr materiałowy charakteryzujący elektrodyfuzyjność składnika  $\alpha$ , material parameter characterizing electrodiffusivity of constituent  $\alpha$ , [(kg·s)/m<sup>3</sup>];
- $\mathbf{E}$  – wektor natężenia pola elektrycznego, vector of electric field, [N/C];
- $\mathbf{E}^{\alpha}$  – wektor natężenia pola elektrycznego przypadający na składnik  $\alpha$ , vector of electric field related to constituent  $\alpha$ , [N/C];
- $E^{\alpha}$  – przekaz energii na jednostkę masy składnika  $\alpha$  od pozostałych składników, transfer of energy per mass unit of constituent  $\alpha$  from the rest of constituents, [J/(kg·s)];
- $\mathbf{G}^{\alpha}$  – wektor natężenia pola elektrycznego związany z transportem składnika  $\alpha$ , vector of electric field related to transport of constituent  $\alpha$ , [N/C];
- $\mathbf{J}$  – składowa dyfuzyjna wektora gęstości prądu elektrycznego, diffusive component of current density vector, [C/(m<sup>2</sup>·s)];

- $K$  – entalpia swobodna na jednostkę masy, free enthalpy per mass unit, [J/kg];  
 $S$  – entropia na jednostkę masy, entropy per mass unit, [J/(kg·K)];  
 $S^\alpha$  – entropia na jednostkę masy składnika  $\alpha$ , entropy per mass unit of constituent  $\alpha$ , [J/(kg·K)];  
 $U$  – energia wewnętrzna na jednostkę masy, internal energy per mass unit, [J/kg];  
 $U^\alpha$  – energia wewnętrzna na jednostkę masy składnika  $\alpha$ , internal energy per mass unit of constituent  $\alpha$ , [J/kg];  
 $M^\alpha$  – potencjał chemiczny składnika  $\alpha$  na jednostkę masy, chemical potential of constituent  $\alpha$  per mass unit, [J/kg];  
 $R^\alpha$  – źródło masy składnika  $\alpha$  na jednostkę masy, mass source of constituent  $\alpha$  per mass unit, [kg/(kg·s)];  
 $T$  – temperatura, temperature, [K];  
 $\alpha$  – indeks składnika ośrodka, index of constituent of a medium;  
 $\boldsymbol{\varepsilon}$  – tensor odkształceń, strain tensor, [-];  
 $\rho$  – gęstość masy ośrodka, mass density of medium, [kg/m<sup>3</sup>];  
 $\rho^\alpha$  – gęstość masy składnika  $\alpha$ , mass density of constituent  $\alpha$ , [kg/m<sup>3</sup>];  
 $\sigma$  – przewodność elektryczna właściwa ośrodka, electrical conductivity of medium, [( $\Omega\cdot\text{m}$ )<sup>-1</sup>];  
 $\boldsymbol{\sigma}$  – tensor naprężeń, stress tensor, [Pa];  
 $\sigma^\alpha$  – przewodność elektryczna właściwa składnika  $\alpha$ , electrical conductivity of constituent  $\alpha$ , [( $\Omega\cdot\text{m}$ )<sup>-1</sup>];  
 $\boldsymbol{\tau}$  – tensor naprężeń gradientowych, gradient stress tensor, [Pa·m];  
 $\text{tr}$  – ślad tensora, trace of tensor;  
 $\mathbf{0}$  – tensor zerowy, zero tensor;  
 $d/dt$  – pochodna materialna po czasie, material time derivative, [s<sup>-1</sup>];  
 $\partial/\partial t$  – cząstkowa pochodna po czasie, partial time derivative, [s<sup>-1</sup>];  
 $\nabla$  – operator nabla, nabla operator, [m<sup>-1</sup>].

## 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.: Przepływy jonów w gradientowej termomechanice, Roczniki Inżynierii Budowlanej, 17 (2017), 73-78.  
 [4] Kubik, J.: Gradientowa termomechanika, OW PO, Opole, 2015.  
 [5] Nowacki, W., Olesiak, Z.: Termodyfuzja w ciałach stałych, PWN, Warszawa, 1991.  
 [6] Sobczyk, L., Kisza, A.: Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa, 1981.

## IONIC FLOW ENERGY IN THE GRADIENT THEORY

### Summary

The energy of ionic flow in the gradient thermomechanics is analysed in the paper taking into consideration changes in electrostatic forces. In particular, taking into account the balances of energy and entropy, the residual inequality for the considered case is formulated. Finally, a set of physical equations of the process is obtained.