

# OŚRODKI WIELOSKŁADNIKOWE

## 7. MIESZANINA

Mieszanina  $C$  jest superpozycją  $n$  składników  $C_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, n$ ), wypełniających w danej chwili  $t$  ten sam obszar przestrzeni; składniki te wymieniają między sobą masę, pęd i energię.

Każdy składnik tworzą cząstki materialne  $X_\alpha$  poruszające się z **prędkością**  $\mathbf{v}_\alpha$ .

W dowolnym punkcie  $\mathbf{x}$  przestrzeni znajdują się jednocześnie cząstki wszystkich składników.

Dla uproszczenia założymy, że wszystkie składniki mają jednakową temperaturę, czyli  $T_\alpha = T$ .

**Teoria mieszanin (TRUESDELL)** zakłada, że:

- wszystkie właściwości mieszaniny są konsekwencją właściwości jej poszczególnych składników,
- ruch danego składnika jest niezależny od ruchu pozostałych składników mieszaniny,
- równania bilansowe całej mieszaniny mają taką samą postać, jak równania bilansowe ośrodka jednoskładnikowego.

Teoria mieszanin pozwala opisać ośrodki, w których:

- zachodzą **procesy dyfuzji**,
- występują **reakcje chemiczne**,
- składniki mają **różne temperatury**.

Była też wykorzystana do modelowania:

- **materiałów porowatych i włóknistych,**
- **kompozytów,**
- **emulsji, zawiesin i ciekłych kryształów** (ośrodków z mikrostrukturą).

**Równania bilansowe składnika** otrzymujemy z równań wyprowadzonych w części pierwszej przez:

- oznaczenie wskaźnikiem  $\alpha$  symboli wielkości fizycznych występujących w tych równaniach,
- dodanie do otrzymanych w ten sposób równań **lokalnych źródeł składnika**  $\sigma_\alpha^*$ ,  $\sum \sigma_\alpha^* = 0$ , uwzględniających możliwość wystąpienia wzajemnych oddziaływań między składnikami.

**Równania bilansowe mieszaniny** uzyskujemy przez zsumowanie równań bilansowych jej składników, uwzględniając przy tym warunki znikania lokalnych źródeł.

## 7.1. MASA

**Gęstość mieszaniny** definiujemy jako

$$\rho \equiv \sum \rho_\alpha$$

$\rho_\alpha$  – gęstość składnika.

Korzystając z powyższej definicji wprowadzamy **koncentrację składnika**

$$c_\alpha \equiv \frac{\rho_\alpha}{\rho}$$

Jak łatwo sprawdzić

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} = 1$$

**Strumień masy mieszanki** ma postać

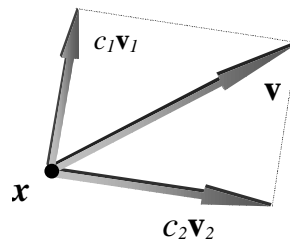
$$\rho \mathbf{v} = \sum \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}$$

$\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}$  – strumień masy składnika,

$\mathbf{v}_{\alpha}$  – prędkość składnika.

Wykorzystując powyższe definicje otrzymujemy **prędkość (środka masy, barycentryczną) mieszanki**

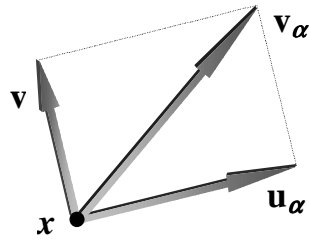
$$\mathbf{v} = \sum c_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}$$



Rys. 7.1. Prędkość barycentryczna

Prędkość mieszanki pozwala zdefiniować **prędkość dyfuzyjną składnika**

$$\mathbf{u}_{\alpha} = \mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}$$



Rys. 7.2. Prędkość dyfuzyjna

Mnożąc powyższą relację stronami przez  $\rho_\alpha$  otrzymujemy

$$\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{v} + \mathbf{j}_\alpha$$

gdzie

$$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha$$

jest **dyfuzyjnym strumieniem masy składnika**.

Sumując  $\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha$  po wszystkich składnikach i wykorzystując definicję gęstości mieszaniny dostajemy

$$\sum \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha = \rho \mathbf{v} + \sum \mathbf{j}_\alpha$$

Wynika stąd, że

$$\sum \mathbf{j}_\alpha = 0$$

Zatem wektor  $\mathbf{j}_\alpha$  opisuje jedynie **mieszanie się** składników, a więc dyfuzja nie wpływa na makroskopowy przepływ masy mieszaniny.

W przypadku dyfuzji w nieściśliwej,  $\rho = \text{const.}$ , mieszaninie dwuskładnikowej,  $\alpha = 1,2$ , znajdującej się w warunkach izotermicznych,  $T = \text{const.}$ , postać  $\mathbf{j}_\alpha$  określa (**pierwsze**) **prawo FICKA**

$$\mathbf{j}_\alpha = -\rho D \nabla c_\alpha$$

$D$  – współczynnik dyfuzji.

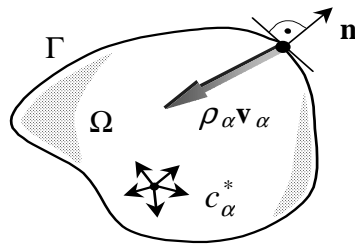
Cząsteczki składnika mieszaniny mogą być wymieniane z pozostałymi składnikami wskutek **reakcji chemicznych**, **przemian fazowych** (np. parowania kropelek wody w powietrzu) lub **oddziaływań elektrycznych** (np. jonizacji). Zjawiska te ujmuje **wewnętrzne źródło masy składnika**

$$\sigma_\alpha^* = c_\alpha^*$$

przy czym jego postać określa odpowiednie równanie konstytutywne.

Z uwagi na **zasadę zachowania masy mieszaniny**

$$\sum c_\alpha^* = 0$$



Rys. 7.3. Strumień i źródło masy składnika mieszaniny

Oznaczając występujące w równaniu bilansu masy symbole wielkości fizycznych wskaźnikiem  $\alpha$  i dodając źródło  $c_\alpha^*$  dostajemy pierwszą postać **różniczkowego równania bilansu masy składnika**

$$\boxed{\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = c_\alpha^*}$$

Wykorzystując zależność

$$\nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \rho_\alpha \nabla \cdot \mathbf{v}_\alpha + v_\alpha \cdot \nabla \rho_\alpha$$

otrzymujemy drugą postać **różniczkowego równania bilansu masy składnika**

$$\boxed{D_t^\alpha \rho_\alpha + \rho_\alpha \nabla \cdot \mathbf{v}_\alpha = c_\alpha^*}$$

gdzie uwzględniono **pochodną komponentjalną**

$$D_t^\alpha \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \nabla$$

Powyższą pochodną łączy z pochodną materialną związek

$$D_t^\alpha = \frac{d}{dt} + (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}) \cdot \nabla$$

Pochodna komponentjalna oraz równanie bilansu masy pozwalają uzyskać przydatną zależność

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_\alpha \psi_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha v_\alpha \psi_\alpha) \\ = \rho_\alpha D_t^\alpha \psi_\alpha + c_\alpha^* \psi_\alpha \end{aligned} \quad (i)$$

gdzie  $\psi_\alpha$  jest dowolną właściwością składnika mieszaniny.

Sumując bilans masy po wszystkich składnikach dostajemy

$$\sum \left[ \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) \right] = \sum c_\alpha^*$$

Skąd wynika **równanie bilansu masy mieszaniny**

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0}$$

Pochodna materialna, wprowadzone definicje oraz powyższe równanie pozwalają wyprowadzić kolejny, przydatny do przekształcania równań bilansowych związek

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho_\alpha \psi_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \psi_\alpha) \\ &= \rho \frac{d(c_\alpha \psi_\alpha)}{dt} + \nabla \cdot (\mathbf{j}_\alpha \psi_\alpha) \end{aligned} \quad (ii)$$

Kładąc w powyższym związku  $\psi_\alpha \equiv 1$  dostajemy zależność

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \rho \frac{dc_\alpha}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha$$

która podstawiona do bilansu masy składnika pozwala uzyskać trzecią postać **różniczkowego równania bilansu masy składnika**

$$\rho \frac{dc_\alpha}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha = c_\alpha^*$$

Wykorzystując w powyższym równaniu prawo FICKA dostajemy

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = D\nabla^2 c_\alpha + c_\alpha^*/\rho$$

gdzie  $\nabla^2 \equiv \nabla \cdot \nabla$  jest operatorem LAPLACE'A.

Gdy  $\mathbf{v} \equiv 0$  powyższe równanie przyjmuje postać **równania dyfuzji**

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} = D\nabla^2 c_\alpha + c_\alpha^*/\rho$$

## 7.2. ENERGIA

Oznaczając wskaźnikiem  $\alpha$  wielkości fizyczne występujące w równaniu bilansu energii w postaci zredukowanej oraz dodając do otrzymanego wyniku lokalne źródło energii wewnętrznej składnika

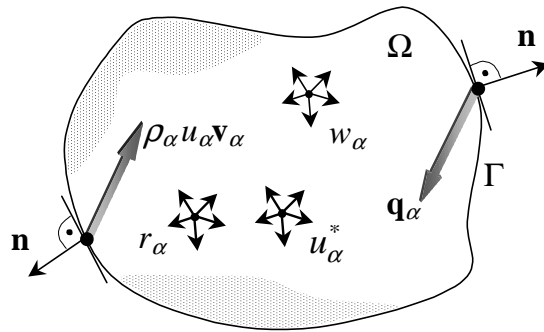
$$\sigma_\alpha^* = u_\alpha^*$$

dostajemy pierwszą postać **różniczkowego równania bilansu energii wewnętrznej składnika** (w nieruchomym układzie odniesienia)

$$\frac{\partial(\rho_\alpha u_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha u_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_\alpha + r_\alpha + w_\alpha + u_\alpha^*$$



- $U_\alpha$  – energia wewnętrzna składnika,  
 $\mathbf{Q}_\alpha$  – cząstkowy strumień ciepły,  
 $r_\alpha$  – cząstkowa gęstość źródła ciepła,  
 $W_\alpha = \text{tr}(\mathbf{T}_\alpha \cdot \mathbf{D}_\alpha)$  – moc naprężeń cząstkowych.



Rys. 7.4. Strumienie i źródła energii wewnętrznej składnika

Jeśli w zależnościach (i) oraz (ii) zastąpimy  $\psi_\alpha$  przez  $u_\alpha$  to dostaniemy relacje

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(\rho_\alpha u_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha u_\alpha \mathbf{v}_\alpha) &= \rho_\alpha D_t^\alpha u_\alpha + c_\alpha^* u_\alpha = \\
 &= \rho \frac{d(c_\alpha u_\alpha)}{dt} + \nabla \cdot (u_\alpha \mathbf{j}_\alpha)
 \end{aligned}$$

które pozwolą otrzymać z powyższego równania drugą postać **różniczkowego równania bilansu energii wewnętrznej składnika** (w układzie odniesienia poruszającym się wraz ze składnikiem)

$$\rho_\alpha D_t^\alpha u_\alpha = -\nabla \cdot \mathbf{q}_\alpha + r_\alpha + w_\alpha + u_\alpha^* - c_\alpha^* u$$

oraz trzecią postać **różniczkowego równania bilansu energii wewnętrznej składnika** (w układzie odniesienia poruszającym się wraz z mieszaniną)

$$\rho \frac{d(c_\alpha u_\alpha)}{dt} = -\nabla \cdot (\mathbf{q}_\alpha + u_\alpha \mathbf{j}_\alpha) + r_\alpha + w_\alpha + u_\alpha^*$$

Sumując pierwszą postać równania bilansu energii wewnętrznej po wszystkich składnikach dostajemy

$$\begin{aligned} & \sum \left[ \frac{\partial(\rho_\alpha u_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha u_\alpha \mathbf{v}_\alpha) \right] \\ & = \sum (-\nabla \cdot \mathbf{q}_\alpha + r_\alpha + w_\alpha + u_\alpha^*) \end{aligned}$$

skąd, po wykonaniu szeregu przekształceń i podstawień, otrzymujemy **równanie bilansu energii wewnętrznej mieszaniny**

$$\boxed{\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + r + w}$$

gdzie

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

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

$$\sum r_\alpha = r$$

$$\sum w_\alpha = w$$

natomiast

$$u_{D\alpha} = \frac{1}{2} \mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{u}_\alpha$$

oznacza **energię dyfuzji składnika** (mieszania się składników).

Chociaż powyższe równanie ma taką samą postać, jak równanie bilansu energii w postaci zredukowanej, to inny sens fizyczny mają występujące w nim wielkości – zdefiniowane powyższymi związkami.

Warto zauważyć, że gęstość energii wewnętrznej mieszaniny jest większa od sumy energii wewnętrznej wszystkich jej składników o energię dyfuzji  $\sum \rho_\alpha u_{D\alpha}$ .

Zapisując prędkość dyfuzyjną w postaci

$$\mathbf{u}_\alpha = v_\alpha \mathbf{j}_\alpha$$

gdzie  $v_\alpha = 1/\rho_\alpha$  jest **objętością właściwą**, i przyjmując, że  $u_{D\alpha} \ll u_\alpha$  zapisujemy sumaryczny strumień ciepła jako

$$\mathbf{q} = \sum (\mathbf{q}_\alpha + (u_\alpha \mathbf{l} - v_\alpha \mathbf{T}_\alpha) \cdot \mathbf{j}_\alpha)$$

W przypadku mieszaniny **gazów doskonałych**

$$\mathbf{T}_\alpha = -p_\alpha \mathbf{l}$$

więc powyższa zależność przyjmuje postać

$$\mathbf{q} = \sum (\mathbf{q}_\alpha + h_\alpha \mathbf{j}_\alpha)$$

gdzie

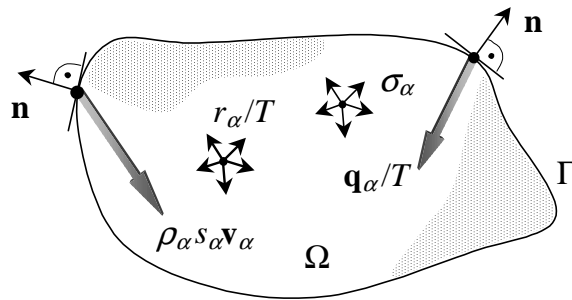
$$h_\alpha = u_\alpha + p_\alpha v_\alpha$$

jest entalpią właściwą (zawartością ciepła),  $p_\alpha$  – ciśnieniem cząstkowym.

### 7.3. ENTROPIA

Oznaczając wskaźnikiem  $\alpha$  wielkości fizyczne występujące w równaniu bilansu entropii otrzymujemy **różniczkowe równanie bilansu entropii** składnika

$$\frac{\partial(\rho_\alpha s_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha s_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}_\alpha}{T} \right) + \frac{r_\alpha}{T} + \sigma_\alpha$$



Rys. 7.4. Strumienie i źródła entropii w mieszaninie

Sumując powyższe równanie po wszystkich składnikach

$$\begin{aligned} & \sum \left[ \frac{\partial(\rho_\alpha s_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha s_\alpha \mathbf{v}_\alpha) \right] \\ &= \sum \left[ -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}_\alpha}{T} \right) + \frac{r_\alpha}{T} + \sigma_\alpha \right] \end{aligned}$$

i wykorzystując zależności

$$\rho s = \sum \rho_\alpha s_\alpha$$

$$\sum \rho_\alpha s_\alpha \mathbf{v}_\alpha = \sum \rho_\alpha s_\alpha (\mathbf{u}_\alpha + \mathbf{v}) = \rho s \mathbf{v} + \sum s_\alpha \mathbf{j}_\alpha$$

$$\sigma = \sum \sigma_\alpha \geq 0$$

dostajemy **różniczkowe równanie bilansu entropii mieszaniny**

$$\boxed{\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{h} + \frac{r}{T} + \sigma}$$

gdzie

$$\mathbf{h} = \frac{\sum \mathbf{q}_\alpha}{T} + \sum s_\alpha \mathbf{j}_\alpha$$

Wykorzystując warunek  $\sigma \geq 0$  przekształcamy powyższe równanie bilansu entropii w lokalną **nierówność wzrostu entropii mieszaniny**

$$\boxed{\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho s \mathbf{v}) \geq -\nabla \cdot \mathbf{h} + \frac{r}{T}}$$

zwaną **nierównością CLAUSIUSA-DUHEMA-MÜLLERA**.