Tema 3. Fenómenos de Transporte

Tema 3. Fenómenos de Transporte

Bibliografía

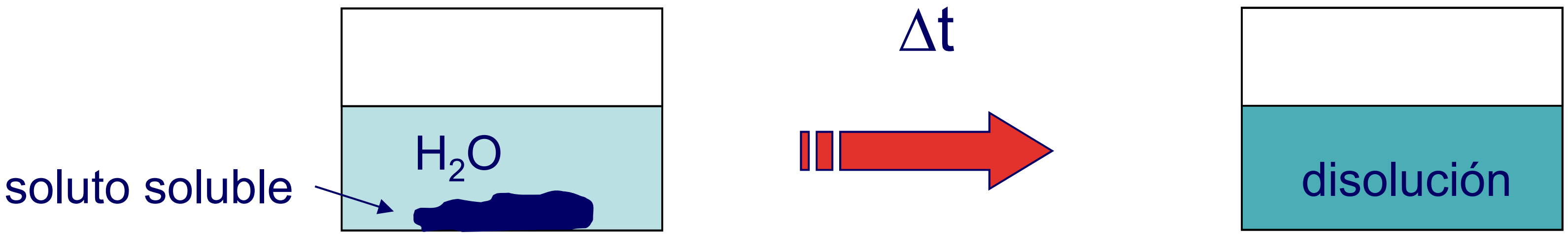
- I. Levine *Fisicoquímica (5ª ed.)*

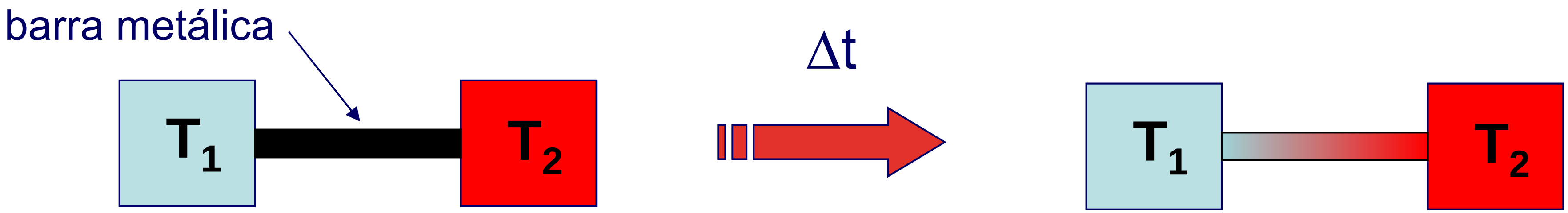
McGraw-Hill, Madrid, 2004 **(Capítulo 16)**

1. introducción

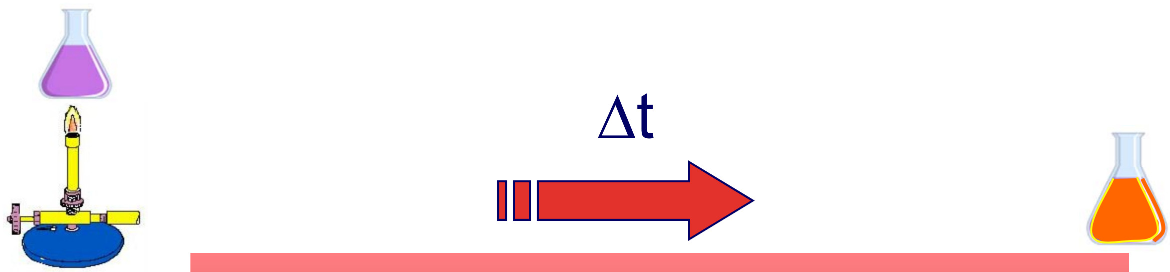
Objetivo:

sistemas fuera del equilibrio que evolucionan siguiendo procesos irreversibles





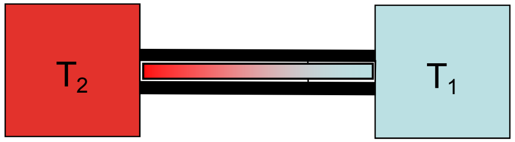
Transporte de materia y/o energía: cinética física



Reacción química: cinética química

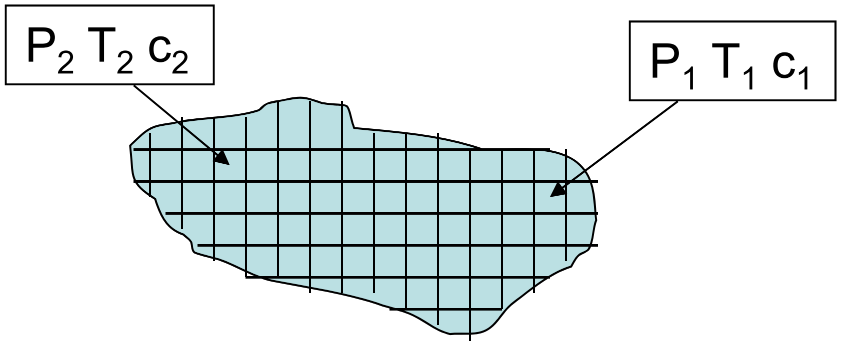
1. Introducción

Equilibrio: Para cada fase del sistema se debe de cumplir que las variables intensivas sean independientes de la posición y del tiempo.



Equilibrio
P=cte
T=cte
C_j=cte

No equilibrio: Si consideramos el sistema dividido en pequeños trozos *macroscópicos* y aceptamos que en un pequeño intervalo de tiempo estos trozos están en equilibrio, podremos asignar a estos trozos durante ese intervalo de tiempo unos valores de las magnitudes intensivas.



No equilibrio
P=P(x,y,z,t)
T=T(x,y,z,t)
c_j=c_j(x,y,z,t)

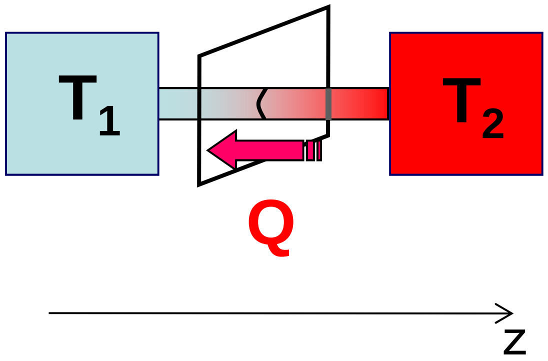
1. introducción

Durante la evolución del sistema se produce el transporte de alguna propiedad…

$$j = \frac{dX}{dt}$$

propiedad transportada

flujo = propiedad extensiva



$$j = \vec{J}\cdot\vec{S} = \vec{J}\cdot A\vec{n}$$

densidad de flujo o **flujo por unidad de área**

en una dimensión:

$$J_z = \frac{j}{A} = \frac{1}{A}\frac{dX}{dt} = -L\frac{dY}{dz}$$

variable termodinámica asociada

sentido del transporte

coeficiente de transporte
(facilidad con que se da el transporte)

gradiente espacial de la variable termodinámica asociada
o
fuerza impulsora
o
causa del transporte

$$J_{Q,z} = \frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\kappa\frac{dT}{dz}$$

1. Introducción

Ley Fenomenológica

$$\boxed{J_z = \frac{1}{A}\frac{dX}{dt} = -L\frac{dY}{dz}} \qquad \text{(1-D)}$$

Situaciones límite:

1) Fuerza Impulsora nula (no hay gradientes espaciales, las variables valen lo mismo en todos los puntos del sistema)

$$\boxed{J_z = -L\frac{dY}{dz} = 0}$$

⇨ No hay transporte, las variable no cambiarán en el tiempo ⇨

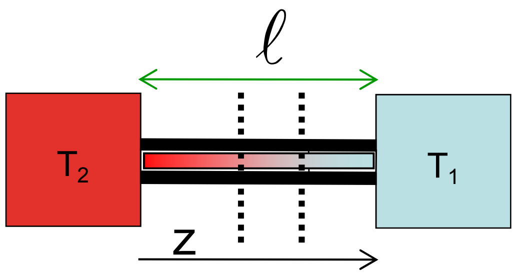
<u>Equilibrio</u>
P=cte
T=cte
C_j=cte

1. Introducción

Situaciones límite:

2) Flujo constante

$$j = J_z \cdot A = -\left[L \frac{dY}{dz} \right] A = cte$$



Q entra = Q sale (en un Δt)

$T = T(x,y,z)$

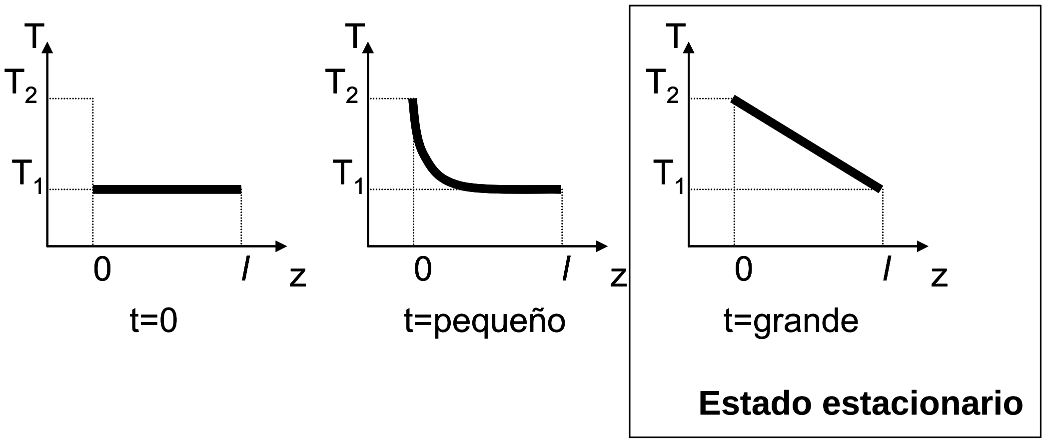
$T \neq T(t)$

Estado Estacionario

$P=P(x,y,z)$

$T=T(x,y,z)$

$c_j=c_j(x,y,z)$



$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dz}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T_2 - T_1}{\ell}$$

1. introducción

en más de una dimensión:

$$\boxed{\vec{J} = -L\vec{\nabla}Y}$$

$$\begin{cases} \vec{\nabla} = \left(\dfrac{\partial}{\partial x}\right)\vec{i} + \left(\dfrac{\partial}{\partial y}\right)\vec{j} + \left(\dfrac{\partial}{\partial z}\right)\vec{k} \\ \vec{J} = J_x\vec{i} + J_y\vec{j} + J_z\vec{k} \end{cases}$$

En ausencia de reacciones químicas,
los principales tipos de Fenómenos de Transporte son:

- **conductividad térmica**
- **conductividad eléctrica**
- **viscosidad**
- **difusión**

1. introducción

$$\frac{1}{A}\frac{dX}{dt} \equiv J_{X,z} = -L\frac{\partial Y}{\partial z}$$

Magnitud transportada

Causa del transporte

Densidad de flujo de la magnitud X en la dirección z a través de una superficie perpendicular a z de área A

Facilidad con que se da el transporte.

Sentido del transporte

Fenómeno	Magnitud transportada	Causa	Ley de	Expresión
Conducción térmica.	Energía	Diferencia de temperatura.	Fourier	$\frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} \equiv J_{Q,z} = -\kappa\frac{\partial T}{\partial z}$
Difusión.	Materia	Diferencia de concentración	Fick	$\frac{1}{A}\frac{dn_j}{dt} \equiv J_{D_{jk},z} = -D_{jk}\frac{\partial c_j}{\partial z}$
Conductividad eléctrica.	Carga	Diferencia de potencial.	Ohm	$\frac{1}{A}\frac{dq}{dt} \equiv J_{q,z} = -\sigma\frac{\partial V}{\partial z}$
Viscosidad.	Cantidad de movimiento.	Diferencia de velocidad.	Newton	$\frac{1}{A}\frac{d(mv_x)}{dt} \equiv J_{q,z} = -\eta\frac{\partial v_x}{\partial z}$

1. introducción

Fenómeno	**Magnitud transportada**	**Causa**	**Ley de**	**Expresión**
Conducción térmica.	Energía	Diferencia de temperatura.	Fourier	$\frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} \equiv J_{Q,z} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}$
Difusión.	Materia	Diferencia de concentración	Fick	$\frac{1}{A}\frac{dn_j}{dt} \equiv J_{D_{jk},z} = -D_{jk} \frac{\partial c_j}{\partial z}$
Conductividad eléctrica.	Carga	Diferencia de potencial.	Ohm	$\frac{1}{A}\frac{dq}{dt} \equiv J_{q,z} = -\sigma \frac{\partial V}{\partial z}$
Viscosidad.	Cantidad de movimiento.	Diferencia de velocidad.	Newton	$\frac{1}{A}\frac{d(mv_x)}{dt} \equiv J_{q,z} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z}$

FLUJOS ACOPLADOS:

- Flujo electrocinético: gradiente de V → flujo de carga y materia
- Efecto Peltier: gradiente de T → flujo de calor y carga (termopares)
- Efecto Soret : gradiente de T → flujo de calor y materia

1. introducción

ejemplo: Ley de Ohm

$$j = J \cdot A = -\left[L \frac{dY}{dz} \right] A$$

$$\text{flujo} = \frac{dq}{dt} = I \; (\text{intensidad})$$

$$I = -\sigma \cdot \frac{dV}{dz} \cdot A$$

$$I = -\sigma \frac{V_2 - V_1}{\ell} A \quad = \frac{1}{R} \cdot V \quad \Rightarrow \quad \boxed{V = I \cdot R}$$

2. Leyes Fenomenológicas

$$\boxed{\vec{J} = -L\vec{\nabla}Y}$$

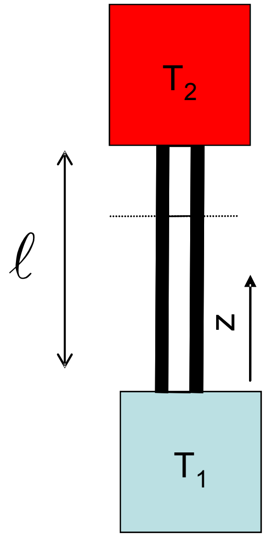
$$\boxed{J_z = \frac{1}{A}\frac{dX}{dt} = -L\frac{dY}{dz}}$$

L , en general, depende de la presión, la temperatura y la concentración

- **Conductividad Térmica**
- **Viscosidad**
- **Difusión**

2. Leyes Fenomenológicas

- **Conductividad Térmica**



$$\boxed{\frac{dQ}{dt} = -\kappa \cdot A \cdot \frac{dT}{dz}}$$

Ley de Fourier (1-D)

$$\boxed{J = \frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz}}$$

$$\boxed{\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T}$$

Ley de Fourier (3-D)

Validez de la ley de Fourier

- El sistema tiene que ser isótropo.
  La conductividad es la misma en cualquier dirección.
- El sistema no está muy lejos del equilibrio.
  ∇T es pequeño.
- Válida para transporte por conducción, no por radiación o convención

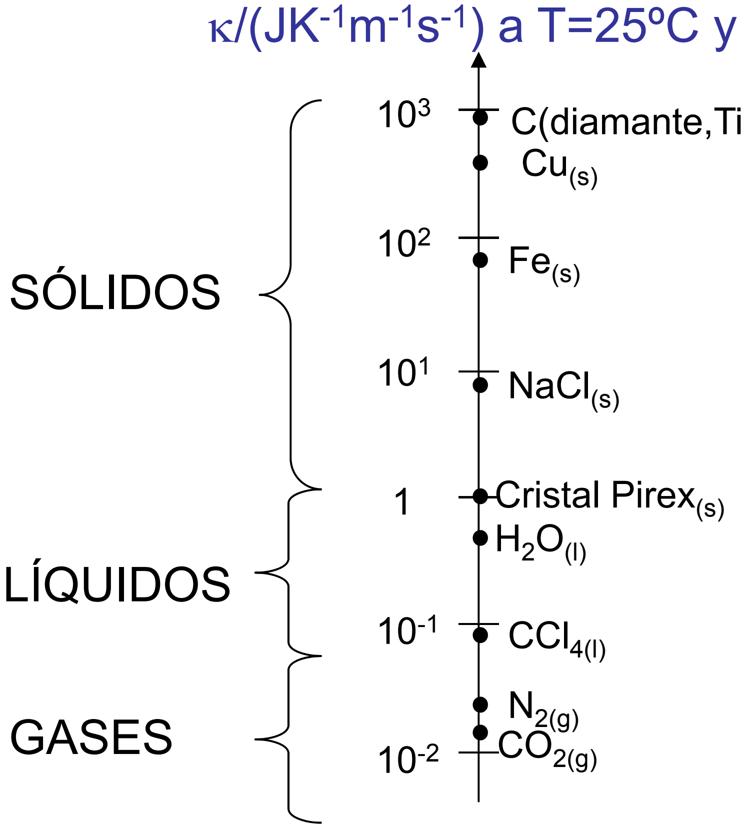
2. Leyes Fenomenológicas

- **Conductividad Térmica**

$$\frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

κ es el coeficiente de conductividad térmica

Unidades: J m^{-1} s^{-1} K^{-1} (S. I.) y erg cm^{-1} s^{-1} K^{-1} (en CGS)



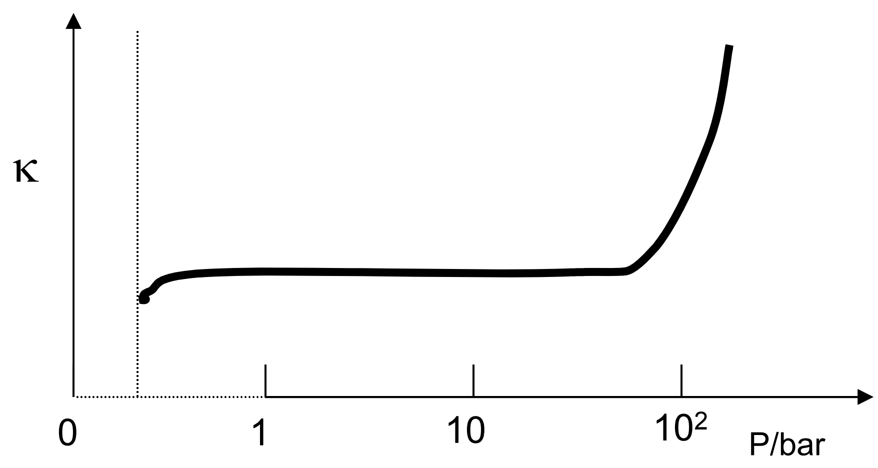
2. Leyes Fenomenológicas

- **Conductividad Térmica**

κ es el coeficiente de conductividad térmica

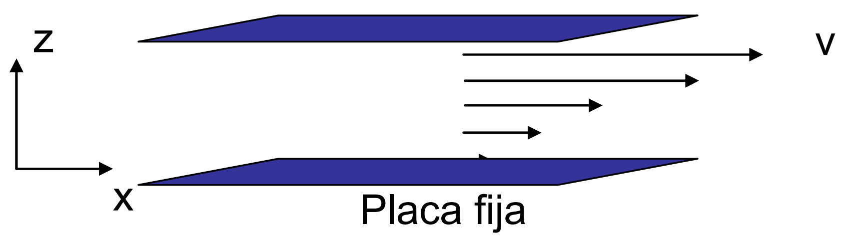
$\kappa=\kappa$(T,P,composición o características del material)

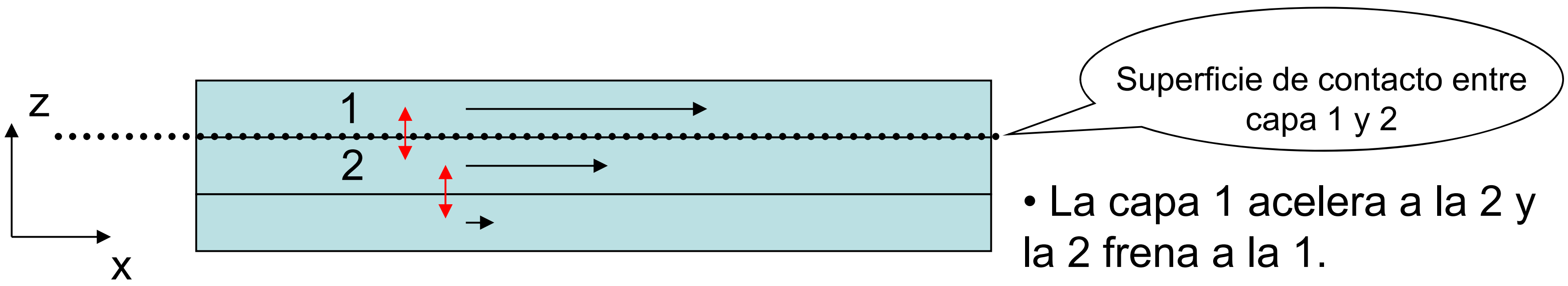
Gases : $T\uparrow \Rightarrow \kappa\uparrow$



2. Leyes Fenomenológicas

• **Viscosidad**





• La capa 1 acelera a la 2 y la 2 frena a la 1.

$$\boxed{F_x = -\eta A \frac{dv_x}{dz}}$$

Ley de Newton de la viscosidad

como $F_x = \dfrac{d(mv_x)}{dt} \Rightarrow \dfrac{d(mv_x)}{dt} = -\eta A \dfrac{dv_x}{dz}$

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

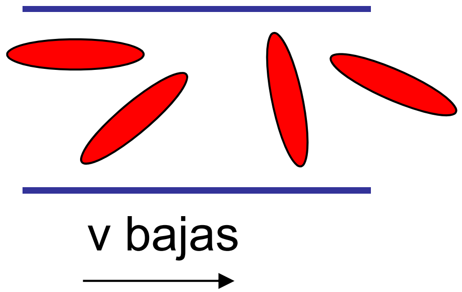
2. Leyes Fenomenológicas

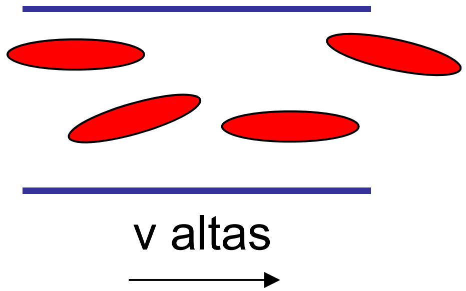
$$\frac{1}{A}\frac{dp_x}{dt} = -\eta\frac{dv_x}{dz}$$

- **Viscosidad**

Validez de la ley de Newton

- Es valida para gases y líquidos a velocidades bajas $\Rightarrow$ Flujo laminar.
- En algunos fluidos la viscosidad depende de la velocidad (Fluido no newtoniano)





2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

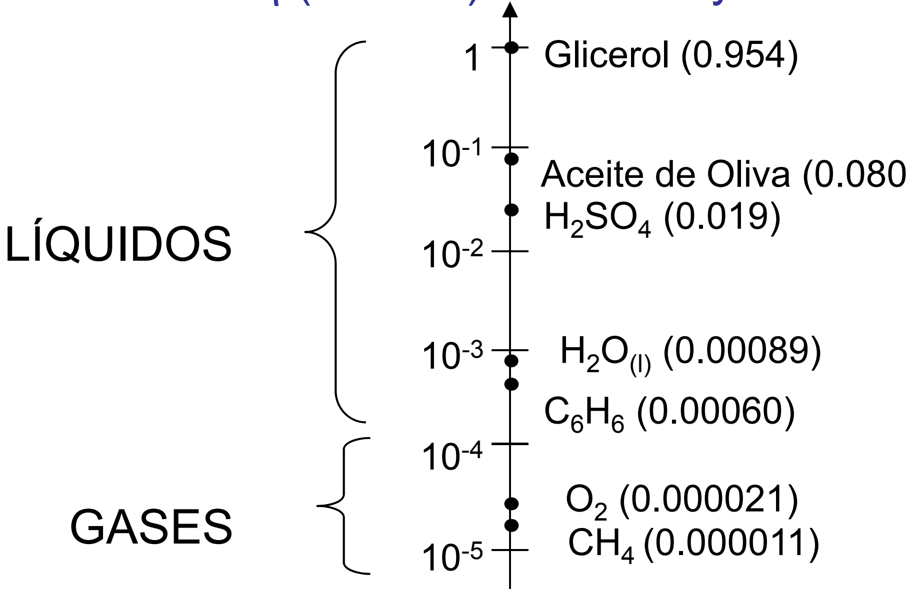
$$\boxed{\frac{1}{A}\frac{dp_x}{dt} = -\eta \frac{dv_x}{dz}}$$

η Coeficiente de viscosidad

Sistema Internacional $\Rightarrow$ $N\ s\ m^{-2} \equiv kg\ s^{-1}\ m^{-1}$

Sistema cgs $\Rightarrow$ Poise $\equiv$ P $\equiv$ dina s cm^{-2} (1 dina s cm^{-2} = 0.1N s m^{-2})

$\eta/(N\ s\ m^{-2})$ a T=25ºC y P=1atm



2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

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

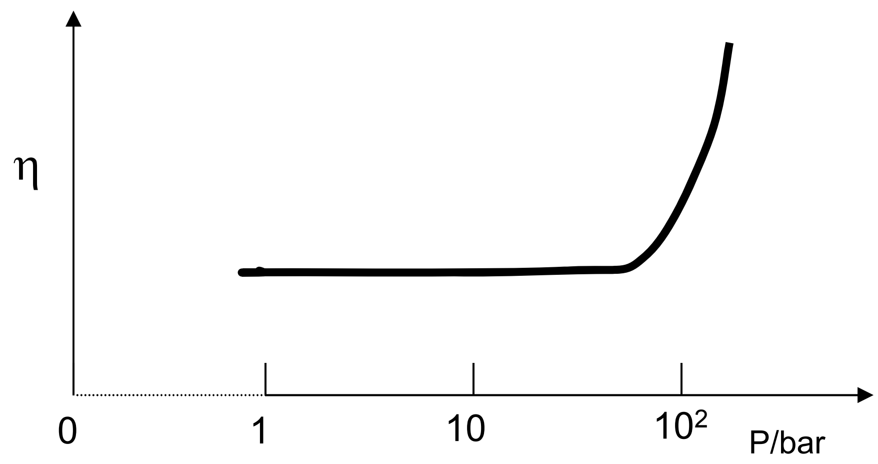
η Coeficiente de viscosidad

$\eta=\eta$(T,P,composición o características del material)

Gases : $T\uparrow \;\Rightarrow\; \eta\uparrow$

Líquidos:(generalmente) $T\uparrow \;\Rightarrow\; \eta\downarrow$

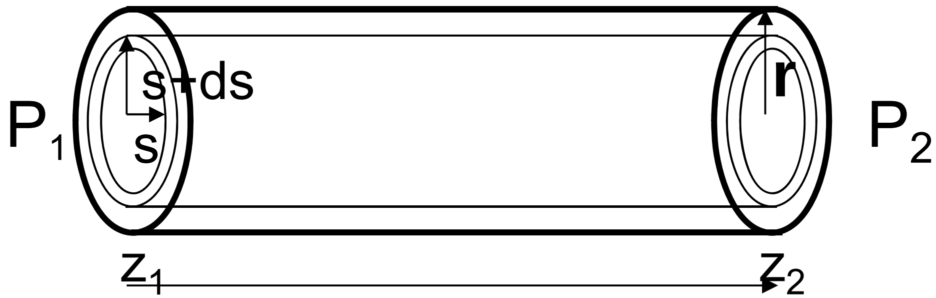
Gases:



2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

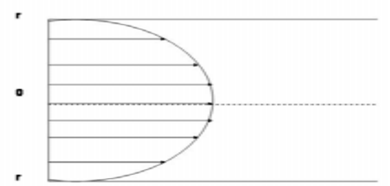
Ley de Poiseuille



Objetivo: cantidad de volumen de fluido que circula por la conducción por unidad de tiempo en función de la diferencia de presión aplicada entre los extremos de la conducción (caudal)

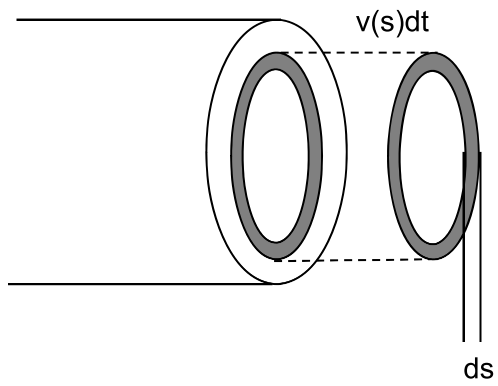
En el estado estacionario:

$$\boxed{F_{hidrostatica} + F_{rozamiento} = 0} \Rightarrow \boxed{v(s) = -\frac{1}{4\eta}\frac{dP}{dz}\left(r^2 - s^2\right)}$$



$\Downarrow$

caudal ? $\boxed{\frac{dV}{dt}?}$



$$\boxed{\frac{dV}{dt} = -\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{dP}{dz}}$$

Ley de Poiseuille en forma diferencial

Si hay una diferencia de presión ΔP en una conducción de longitud ℓ

$$\boxed{\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\Delta P}{\ell}}$$

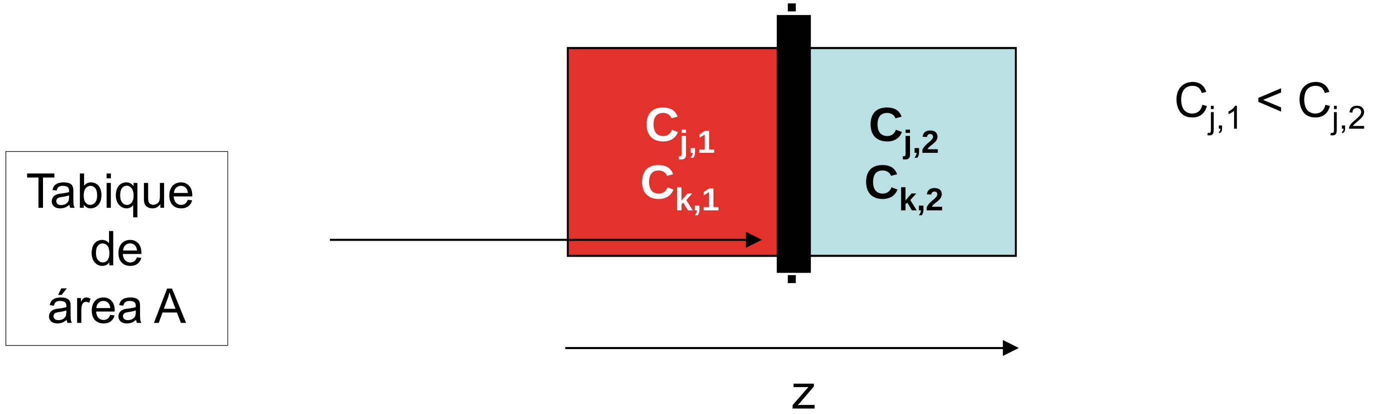
(líquidos)

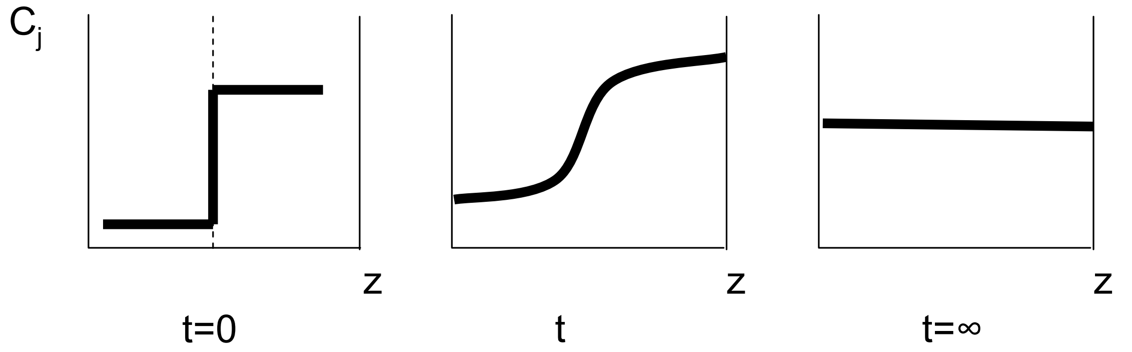
$$\boxed{\frac{\Delta m}{\Delta t} = -\frac{\pi r^4 M}{16\eta RT}\frac{P_f^2 - P_i^2}{l}}$$

(gases)

2. Leyes Fenomenológicas

- **Difusión**





$$\boxed{\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dz}}$$ Primera ley de Fick (1-D)

$$\boxed{\vec{J}_n = -D_{jk} \vec{\nabla} c_j}$$ Primera ley de Fick (3-D)

2. Leyes Fenomenológicas

- **Difusión**

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dz}$$

D Coeficiente de difusión

Unidades $\Rightarrow$ m^2s^{-1} (SI) y cm^2s^{-1} (CGS)

En general $D_{jk} \neq D_{kj}$

$$\begin{cases} D^{\infty}_{Ni-Cu}(1025^{o}C, 1atm) = 10^{-9} cm^2 s^{-1} \\ D^{\infty}_{Cu-Ni}(1025^{o}C, 1atm) = 10^{-11} cm^2 s^{-1} \end{cases}$$

Gases

(0ºC, 1 atm)	H_2-O_2	He-Ar	O_2-N_2	O_2-CO_2	CO_2-CH_4	CO-C_2H_4
$D_{jk}/(cm^2s^{-1})$	0,7	0,64	0.18	0.14	0.15	0.12

Líquidos

i H_2O (25ºC,1 atm)	N_2	LiBr	NaCl	n-C_4H_9OH	Sacarosa	Hemoglobina
$D^{\infty}_{i,H_2O}/(cm^2s^{-1})$	1.6 10^{-5}	1.4 10^{-5}	2.2 10^{-5}	0.56 10^{-5}	0.52 10^{-5}	0,07 10^{-5}

Sólido

(20ºC, 1 atm)	Bi-Pb	Sb-Ag	Al-Cu
$D^{\infty}_{i,j}/(cm^2s^{-1})$	10^{-16}	10^{-21}	10^{-30}

$$D(g) > D(l) > D(s)$$

2. Leyes Fenomenológicas

• **Difusión**

D Coeficiente de difusión

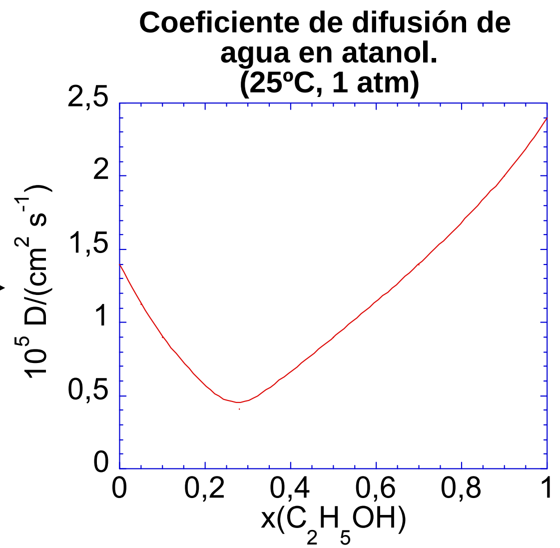
$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dz}$$

$$D_{jk} = D_{jk}(T, P, composición)$$

• Dependencia con la composición

En gases varia ligeramente.

En líquidos y sólidos varía fuertemente.



• Dependencia con T

Gases, líquidos y sólidos: $T\uparrow \;\Rightarrow\; D\uparrow$

• Dependencia con P

Gases: $P\uparrow \Rightarrow D\downarrow$

3. FT en Gas Esferas Rígidas

Objetivo: Obtener una expresión que nos permita calcular coeficientes de transporte de *gases* a partir de información microscópica.

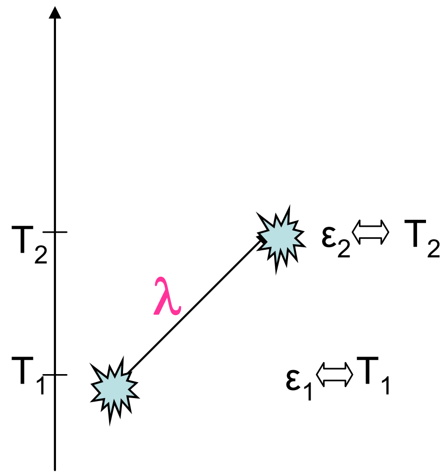
Se hace uso de la Teoría Cinética de Gases

- Tratamiento riguroso.
  - Las ecuaciones fueron obtenidas por Maxwell y Boltzman entre 1860-1870.
  - Las resuelven en 1917 Chapman-Enskog.
  - Es un tratamiento complejo física y matemáticamente.
- Tratamiento sencillo.
  - Resultados cualitativamente correctos.
  - Resultados cuantitativamente incorrectos.

3. FT en Gas Esferas Rígidas

Aproximaciones:

1. Las moléculas son esferas rígidas con diámetro d.
2. La velocidad de las moléculas será igual a la velocidad promedio. $v_i = \langle v \rangle$
3. La distancia que recorre una molécula entre dos colisiones seguidas es el recorrido libre medio λ.
4. En cada colisión se ajustan las propiedades moleculares al valor promedio correspondiente a esa posición.
5. La dirección del movimiento molecular se distribuye al azar.

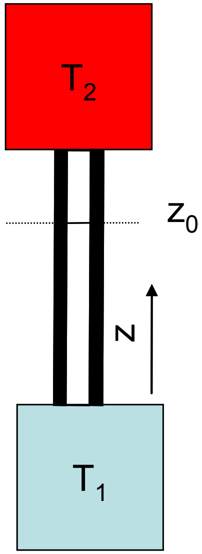


$$v_2 = \left(\frac{8kT_2}{\pi m}\right)$$

$$v_1 = \left(\frac{8kT_1}{\pi m}\right)$$

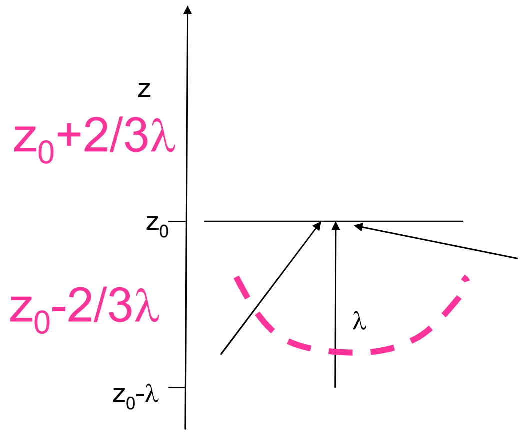
3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica



$$J_z = J_\uparrow - J_\downarrow = \varepsilon_\uparrow dN_\uparrow - \varepsilon_\downarrow dN_\downarrow$$

$$dN_\uparrow = dN_\downarrow = Z_P(z_0) = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\langle v\rangle$$



$$\varepsilon_\uparrow = \varepsilon(z_0 - {}^2\!/_3\lambda) = \varepsilon_0 - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)_0 {}^2\!/_3\lambda$$

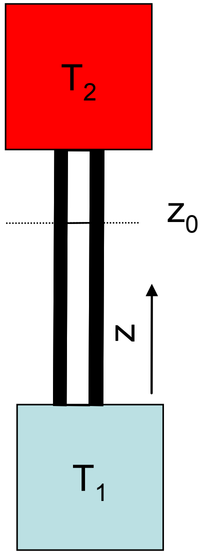
$$\varepsilon_\downarrow = \varepsilon(z_0 + {}^2\!/_3\lambda) = \varepsilon_0 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)_0 {}^2\!/_3\lambda$$

$$J_z = \frac{1}{4}\frac{N}{V} < v > \left[\varepsilon_\uparrow - \varepsilon_\downarrow\right] = \frac{1}{4}\frac{N}{V} < v > \left[\varepsilon_0 - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)_0 {}^2\!/_3\lambda - \left(\varepsilon_0 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)_0 {}^2\!/_3\lambda\right)\right]$$

$$= \frac{1}{4}\frac{N}{V} < v > \left[-{}^4\!/_3\lambda\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)_0\right] = -\frac{1}{3}\frac{N}{V} < v > \lambda\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)_0$$

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica



$$\left.\begin{array}{r} J_z = -\frac{1}{3}\frac{N}{V}<v>\lambda\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)_0 \\ J_z = -\kappa\frac{dT}{dz} \end{array}\right\} \quad ?$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial z} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\frac{dT}{dz} = \frac{\partial\frac{U_m}{N_A}}{\partial T}\frac{dT}{dz} = \frac{1}{N_A}\frac{\partial U_m}{\partial T}\frac{dT}{dz} = \frac{C_{v,m}}{N_A}\frac{dT}{dz}$$

$$\left.\begin{array}{l} J_z = -\frac{1}{3}\frac{N}{V}<v>\lambda\frac{C_{v,m}}{N_A}\frac{dT}{dz} = -\frac{1}{3}\rho<v>\lambda\frac{C_{v,m}}{N_A}\frac{dT}{dz} \\ J_z = -\kappa\frac{dT}{dz} \end{array}\right\}$$

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3}\lambda<v>\rho\frac{C_{v,m}}{N_A}}$$

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica

$$\kappa = \frac{1}{3}\lambda < v > \rho \frac{C_{v,m}}{N_A}$$

Versión aproximada TCG

$$\kappa = \frac{25\pi}{64}\lambda < v > \rho \frac{C_{v,m}}{N_A}$$

Versión rigurosa TCG

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2}\frac{kT}{P}$$

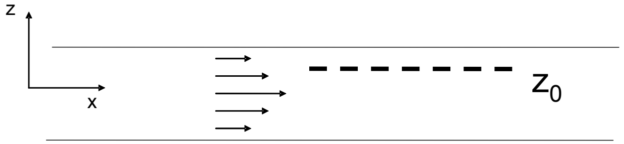
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\kappa = \frac{25}{32}\left(\frac{RT}{\pi M}\right)^{1/2}\frac{1}{N_A d^2}C_{v,m}$$

$$\kappa = \kappa(T^{1/2}, P^0)$$

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.2. Viscosidad



$$J_z = J_\uparrow - J_\downarrow = p_\uparrow dN_\uparrow - p_\downarrow dN_\downarrow = (p_\uparrow - p_\downarrow) dN$$

$$\left.\begin{aligned} J_z &= -\frac{1}{3}\rho < v > \lambda m \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ J_z &= -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \end{aligned}\right\}$$

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3}\lambda < v > \rho m}$$ Versión aproximada TCG

$$\boxed{\eta = \frac{5\pi}{32}\lambda < v > \rho m}$$ Versión rigurosa TCG

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2}\frac{kT}{P}$$

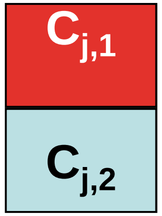
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\boxed{\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}}\frac{(MRT)^{1/2}}{N_A d^2}}$$

$$\boxed{\eta = \eta(T^{1/2}, P^0)}$$

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.3. Difusión



$$J_Z = J_{\uparrow} - J_{\downarrow} = \frac{dN_{\uparrow}}{N_A} - \frac{dN_{\downarrow}}{N_A}$$

$$dN_{\downarrow} = \frac{1}{4}\langle v\rangle \left(\frac{N_j}{V}\right)_{\left(z_0+\frac{2}{3}\lambda\right)} = \frac{1}{4} < v > N_A c_j\left(z_0 + \frac{2}{3}\lambda\right) \quad = \frac{1}{4} < v > N_A\left[c_{j0} + \frac{2}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial z}\right)_0\right]$$

$$dN_{\uparrow} = \frac{1}{4}\langle v\rangle \left(\frac{N_j}{V}\right)_{\left(z_0-\frac{2}{3}\lambda\right)} = \frac{1}{4} < v > N_A c_j\left(z_0 - \frac{2}{3}\lambda\right) \quad = \frac{1}{4} < v > N_A\left[c_{j0} - \frac{2}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial z}\right)_0\right]$$

$$J_Z = \frac{dN_{\uparrow}}{N_A} - \frac{dN_{\downarrow}}{N_A} = \frac{1}{4} < v > \left[c_{j0} - \frac{2}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial z}\right)_0\right] - \frac{1}{4} < v > \left[c_{j0} + \frac{2}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial z}\right)_0\right]$$

$$J_Z = \frac{dN_{\uparrow}}{N_A} - \frac{dN_{\downarrow}}{N_A} = \frac{1}{4} < v > \left[-\frac{4}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial z}\right)_0\right] \quad = -\frac{1}{3} < v > \lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial z}\right)_0$$

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.3. Difusión

$C_{j,1}$

$C_{j,2}$

$$J_z = -\frac{1}{3} < v > \lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial z} \right)$$

$$J_z = -D \left(\frac{\partial c_j}{\partial z} \right)$$

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\lambda \langle v \rangle}$$ Versión aproximada TCG

$$\boxed{D = \frac{3\pi}{16}\lambda \langle v \rangle}$$ Versión rigurosa TCG

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2}\frac{kT}{P}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\boxed{D = \frac{3}{8d_1^2}\left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{kT}{P}}$$

$$\boxed{D = D(T^{3/2}, P^{-1})}$$