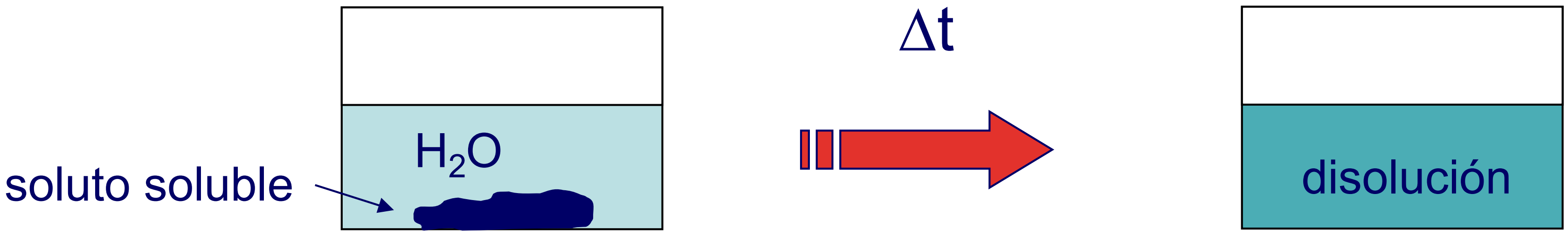
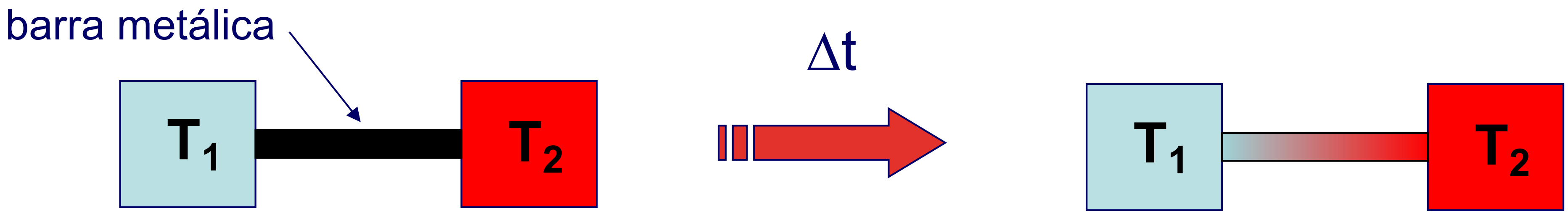
Tema 3. Fenómenos de Transporte

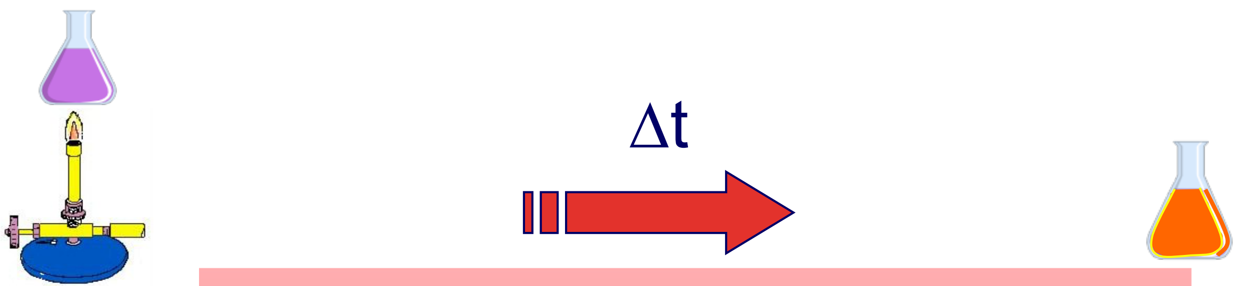
Objetivo:

sistemas fuera del equilibrio que evolucionan siguiendo procesos irreversibles





Transporte de materia y/o energía: cinética física



Reacción química: cinética química

Tema 3. Fenómenos de Transporte

1.- Introducción

2.- Tipos de procesos de transporte y propiedades transportadas.

2.1.- Conducción térmica . Ley de Fourier.

2.2.- Viscosidad. Ley de Newton. Ley de Poiseuille.

2.3.- Difusión. Primera ley de Fick.

2.4.- Conducción iónica: Conductividad eléctrica, κ. Ley de Ohm. Migración.

3.- Fenómenos de transporte en gas de esferas rígidas.

3.1.- Coeficiente de conductividad térmico.

3.2.- Coeficiente de viscosidad.

3.3.- Coeficiente de difusión.

4.- Ecuación general de la difusión.

4.1.- Segunda ley de Fick.

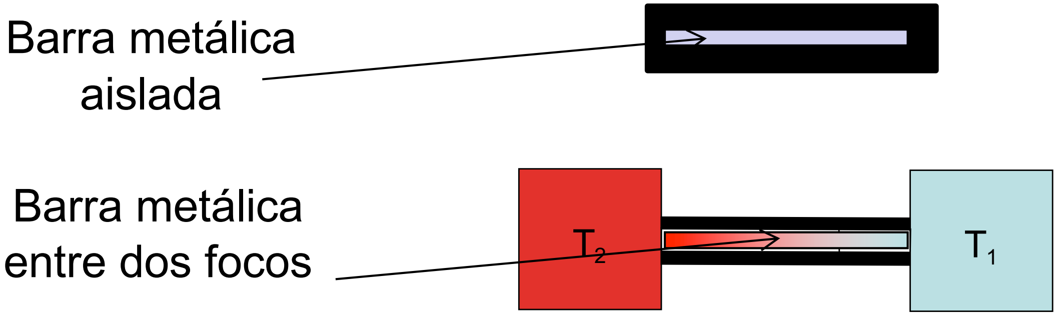
4.2.- Soluciones de la ecuación de difusión.

4.3.- Difusión con convección. Ecuación general de la difusión

4.4.-. Conductividad molar. Ley de Kohlrausch. Movilidad iónica.
Ecuación de Einstein. Relaciones de Nernst-Einstein.

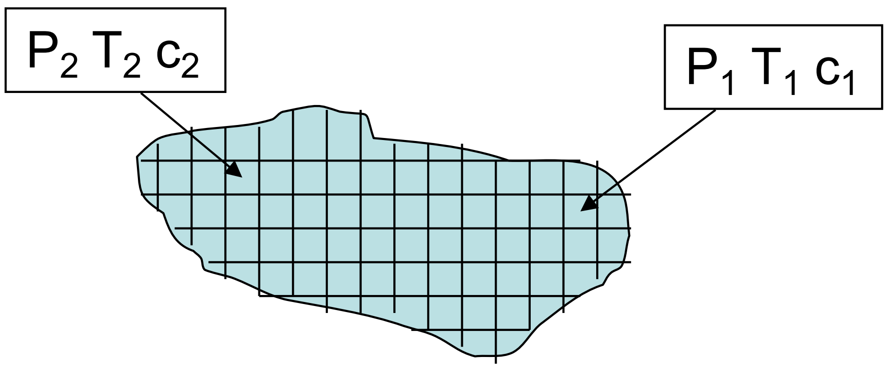
1. Introducción

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.



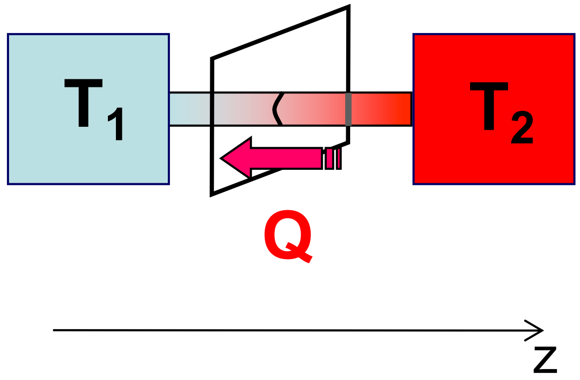
No equilibrio
$P=P(x,y,z,t)$
$T=T(x,y,z,t)$
$c_j=c_j(x,y,z,t)$

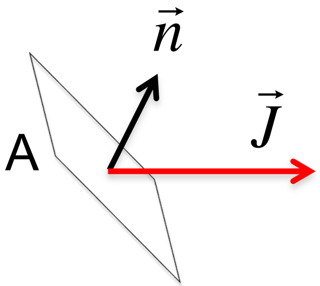
1. introducción

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

propiedad transportada

flujo = propiedad extensiva





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

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

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

(1-D)

Situaciones límite:

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

$$\boxed{J_Z = \frac{1}{A}\frac{dX}{dt} = -L\frac{dY}{dz} = 0}$$

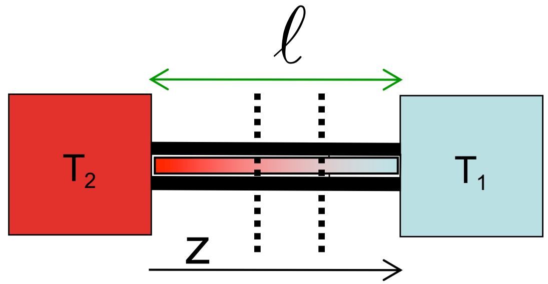
⇨ No hay transporte, las variables no cambiarán en el tiempo ⇨

<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)

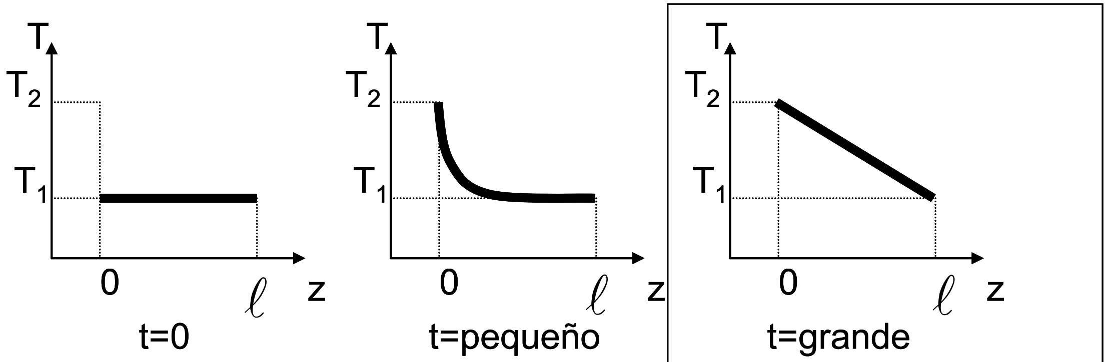
T≠T(t)

Estado Estacionario

P=P(x,y,z)

T=T(x,y,z)

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



Estado estacionario

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

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

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	$\frac{1}{A}\frac{d(mv_x)}{dt} \equiv J_{q,z} = -\eta\frac{\partial v_x}{\partial z}$

2. Leyes Fenomenológicas

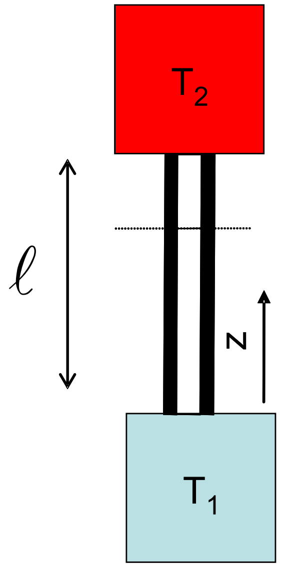
$$\boxed{J_z = \frac{1}{A}\frac{dX}{dt} = -L\frac{dY}{dz}}$$

$$\boxed{\vec{J} = -L\vec{\nabla}Y} \qquad \left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} = \left(\dfrac{\partial}{\partial x}\right)\vec{i} + \left(\dfrac{\partial}{\partial y}\right)\vec{j} + \left(\dfrac{\partial}{\partial z}\right)\vec{k} \\ \vec{J} = J_x\vec{i} + J_y\vec{j} + J_z\vec{k} \end{array} \right.$$

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

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 convección

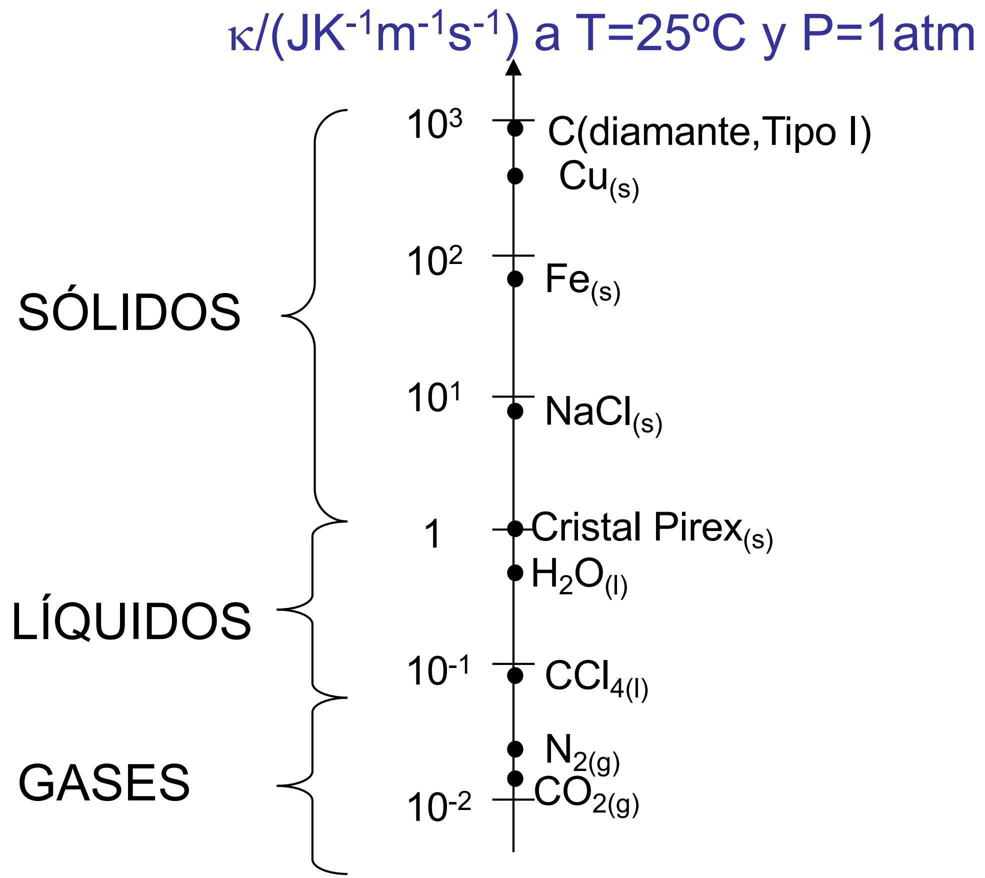
2. Leyes Fenomenológicas

- **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)



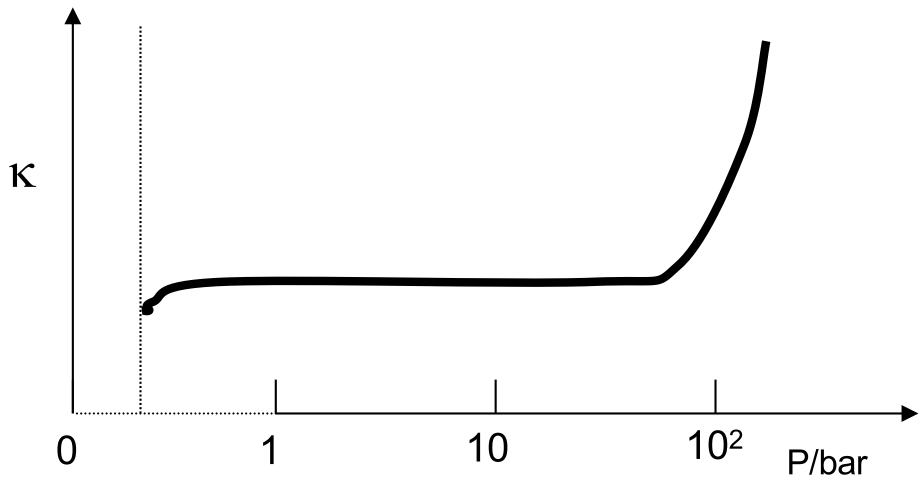
2. Leyes Fenomenológicas

- **Conductividad Térmica**

κ es el coeficiente de conductividad térmica

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

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



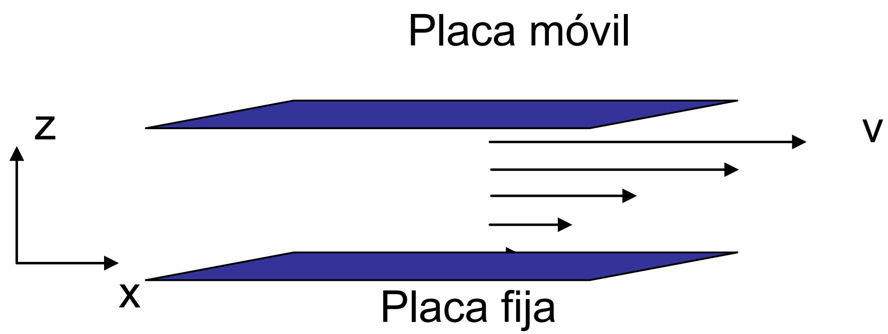
2. Leyes Fenomenológicas

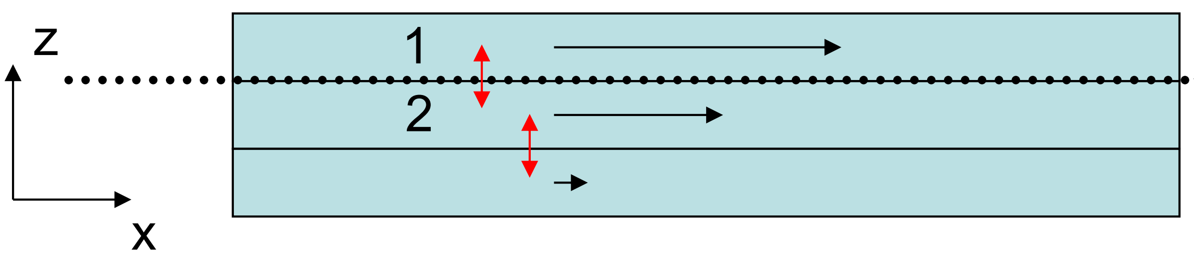
- **Conductividad Térmica** $\boxed{\frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz}}$

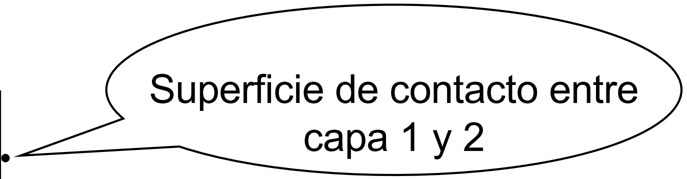
$\kappa(J \cdot K^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1})$	~80	~0.03	~0.1	~0.8

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

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

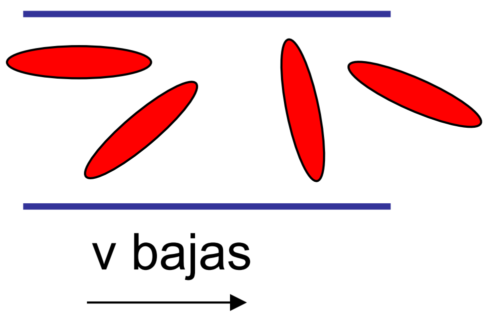
2. Leyes Fenomenológicas

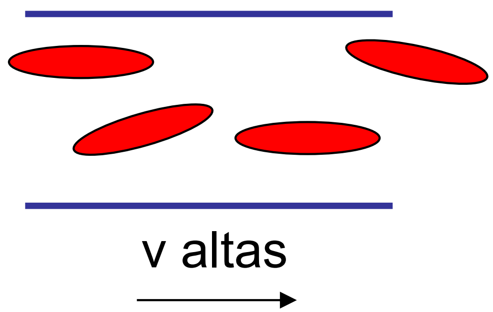
- **Viscosidad**

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

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)





https://www.youtube.com/watch?v=yszjD7NgLYQ

2. Leyes Fenomenológicas

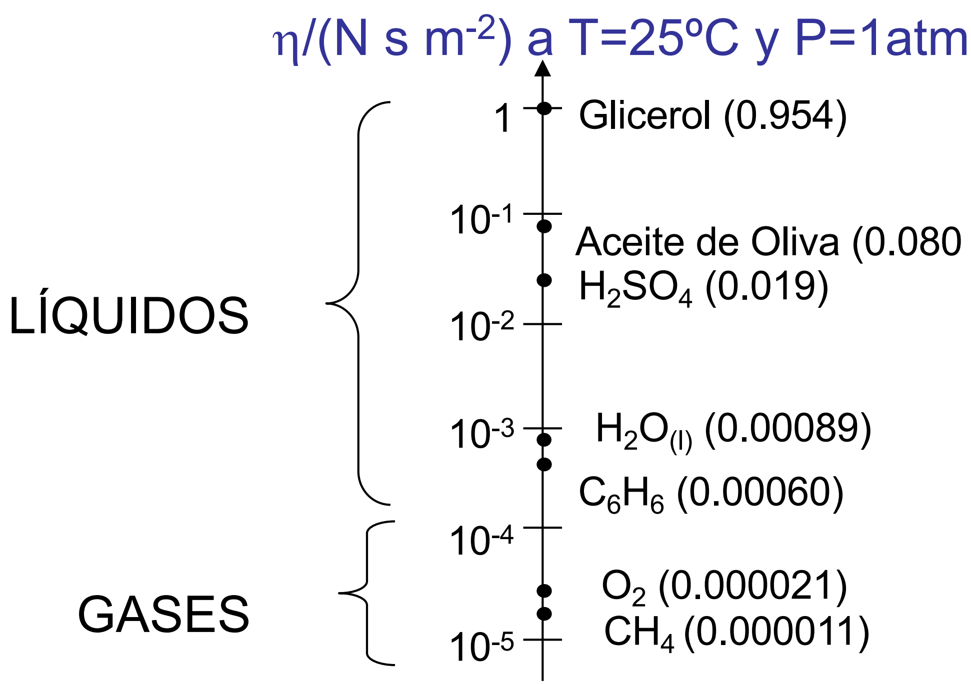
- **Viscosidad**

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

η Coeficiente de viscosidad

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

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



2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

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

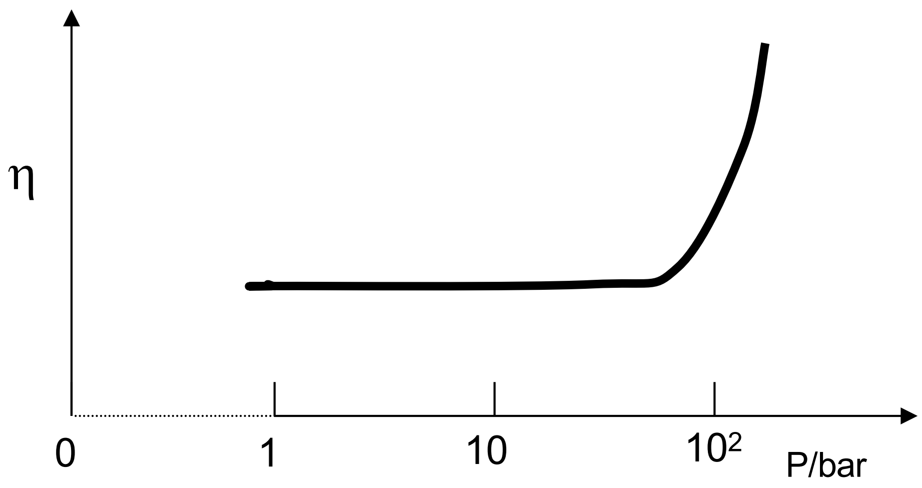
η Coeficiente de viscosidad

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

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

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

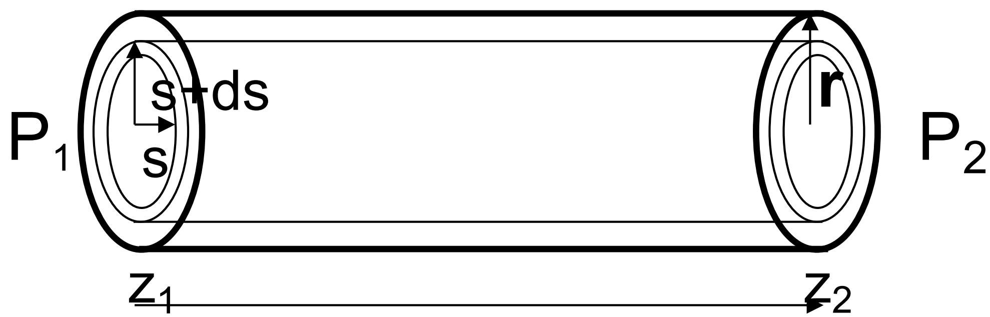
Gases:



2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

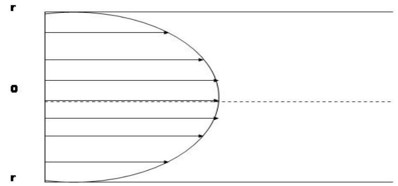
Ley de Poiseuille



Ecuación de movimiento
para cada capa

$$F_{hidrostatica} + F_{rozamiento} = 0$$

$$v(s) = -\frac{1}{4\eta}\frac{dP}{dz}\left(r^2 - s^2\right)$$



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

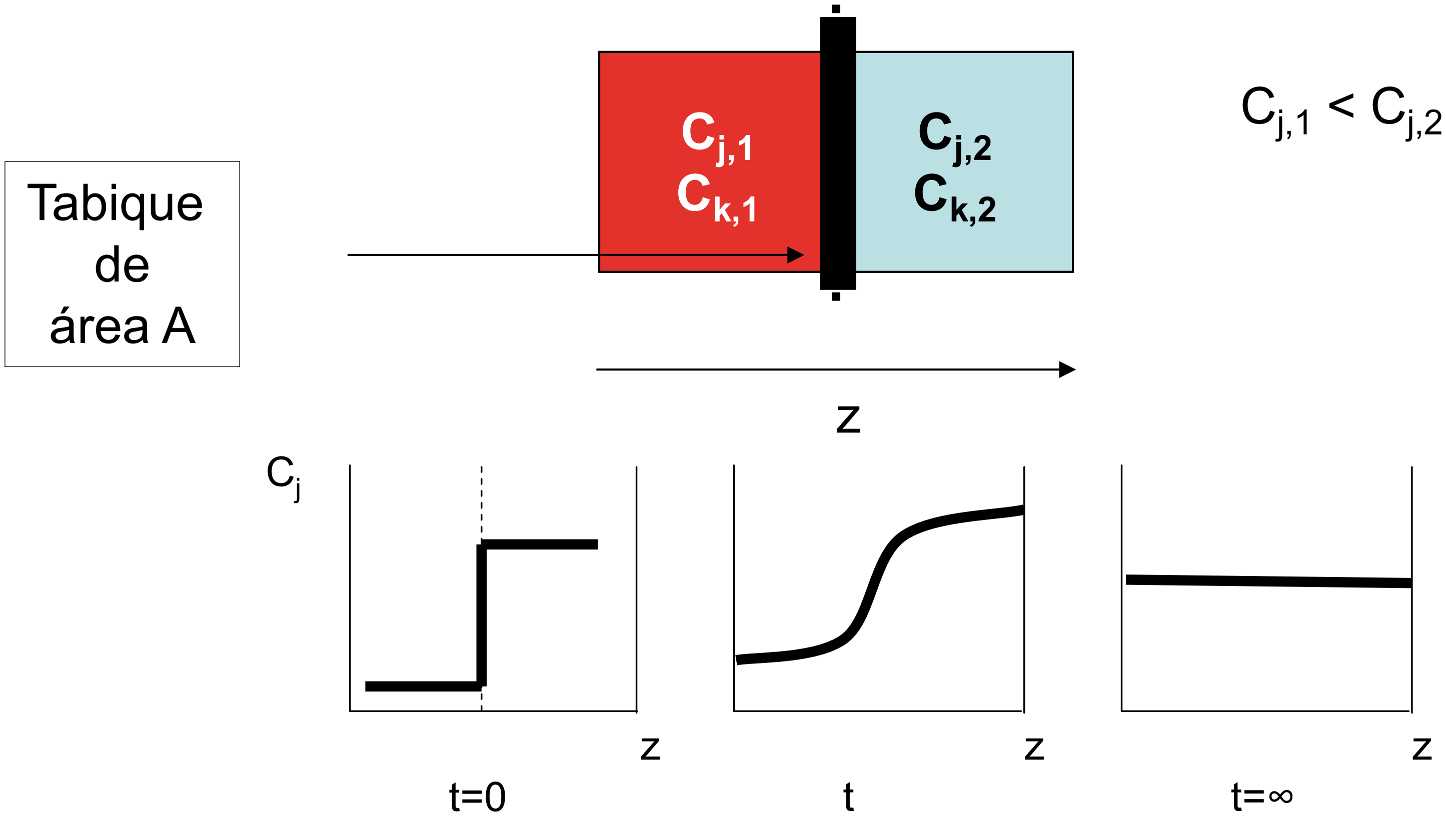
Si hay una diferencia de presión ΔP en una conducción de longitud ℓ

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

(líquidos)

2. Leyes Fenomenológicas

- **Difusión**



$C_{j,1} < C_{j,2}$

$$\frac{1}{A}\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk}\frac{dc_j}{dz}$$

$$\vec{J}_n = -D_{jk}\vec{\nabla}c_j$$

Primera ley de Fick (1-D)

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT\ln a_j \cong \mu_j^0 + RT\ln c_j \qquad \frac{d\mu_j}{dz} = \frac{RT}{c_j}\frac{dc_j}{dz}$$

Primera ley de Fick (3-D)

$$\frac{1}{A}\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk}\frac{c_j}{RT}\frac{d\mu_j}{dz}$$

$$\vec{J}_n = -D_{jk}\frac{c_j}{RT}\vec{\nabla}\mu_j$$

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}

$$\boxed{D(g) > D(l) > D(s)}$$

2. Leyes Fenomenológicas

• **Difusión**

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

D Coeficiente de difusión

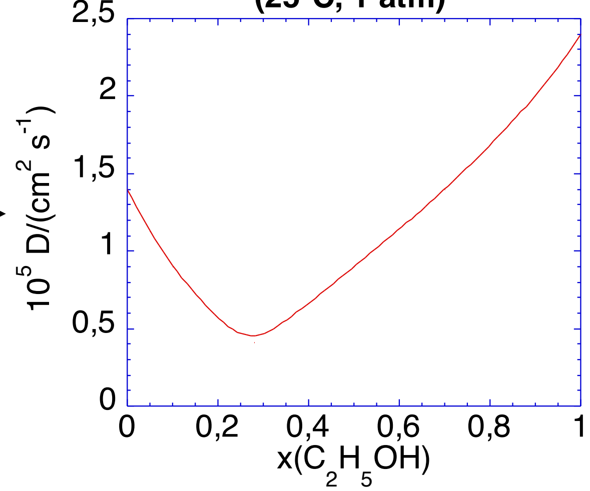
$$D_{jk} = D_{jk}(T, P, composición)$$

• Dependencia con la composición

En gases varia muy ligeramente.

En líquidos y sólidos varía fuertemente. →

Coeficiente de difusión de agua en atanol. (25ºC, 1 atm)



• Dependencia con T

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

• Dependencia con P

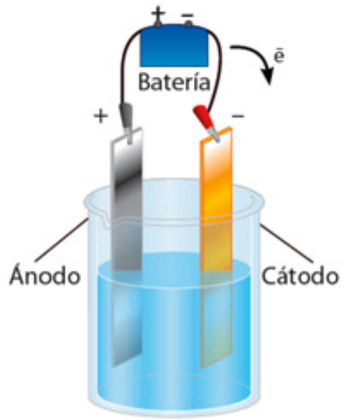
Gases: $P\uparrow \Rightarrow D\downarrow$

2. Leyes Fenomenológicas

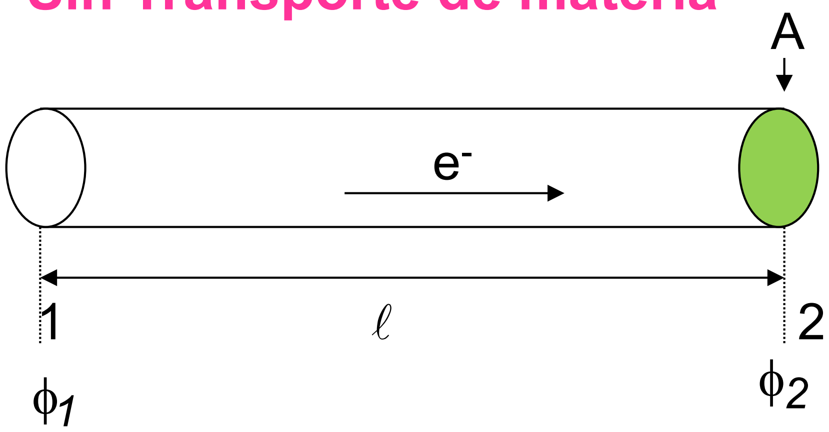
• Conductividad Eléctrica

Transporte de carga como consecuencia de un gradiente del potencial eléctrico. Puede ser de dos tipos:

- Sin transporte de materia (desplazamiento de electrones)
- Con transporte de materia (desplazamiento de iones) o ***migración***



Sin Transporte de materia



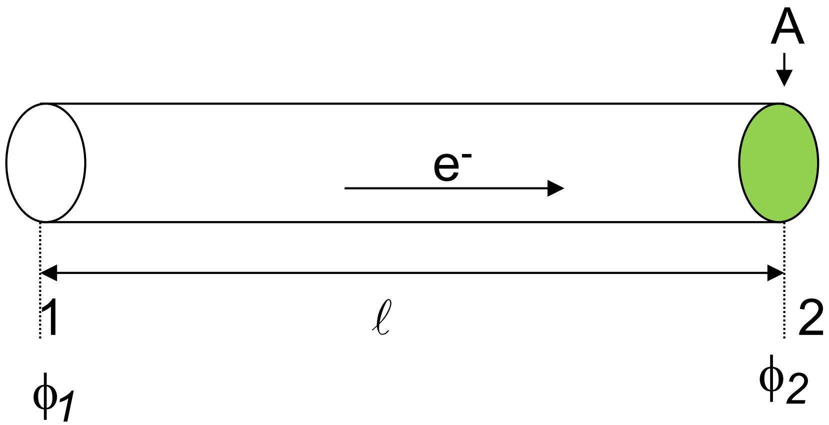
$$\boxed{\frac{dq}{dt} = -\sigma \cdot A \cdot \frac{d\phi}{dz}}$$ Ley de Ohm (1-D)

$$\boxed{J = \frac{1}{A}\frac{dq}{dt} = -\sigma \frac{d\phi}{dz}}$$

$$\boxed{\vec{J} = -\sigma \vec{\nabla} \phi}$$ Ley de Ohm (3-D)

2. Leyes Fenomenológicas

• **Conductividad Eléctrica** **Sin Transporte de materia**



$$\boxed{\frac{dq}{dt} = -\sigma \cdot A \cdot \frac{d\phi}{dz}}$$

Ley de Ohm (1-D)

$$\left.\begin{array}{r} \dfrac{d\phi}{dz} = \dfrac{\phi_2 - \phi_1}{\ell} \\[2ex] I = \dfrac{dq}{dt} \end{array}\right\}$$

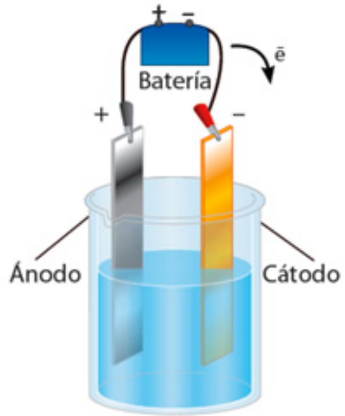
$$I = -\sigma \cdot A \cdot \frac{\phi_2 - \phi_1}{\ell} = \frac{\sigma \cdot A}{\ell} \cdot (\phi_1 - \phi_2)$$

$$(\phi_1 - \phi_2) = \frac{\ell}{\sigma \cdot A} I$$

$$\boxed{V = I \cdot R}$$

2. Leyes Fenomenológicas

- **Conductividad Eléctrica** **Migración**



Los iones se pueden desplazar debido a:

- Diferencia de concentración (*difusión*)
- Diferencia de potencial eléctrico (*migración*)

Las especies cargadas responden al *potencial electroquímico*

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \phi \approx \mu_j^0 + RT \ln c_j + z_j F \phi$$

z_j es la carga de ion (+1, -2, …)
F = 96485 C·mol^{-1}

La ecuación de difusión (primera ley de Fick) quedará modificada:

$$\boxed{\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{c_j}{RT}\frac{d\mu_j}{dz}} \Longrightarrow \boxed{\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{c_j}{RT}\frac{d\bar{\mu}_j}{dz}}$$

$$\frac{d\bar{\mu}_j}{dz} = \frac{RT}{c_j}\frac{dc_j}{dz} + z_j F \frac{d\phi}{dz}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dz} - D_{jk} A \frac{z_j F c_j}{RT}\frac{d\phi}{dz}$$

$$\frac{1}{A}\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk}\frac{dc_j}{dz} - u_j c_j \frac{d\phi}{dz}$$

Movilidad iónica

$$\boxed{u_j = \frac{z_j F D_{jk}}{RT}}$$

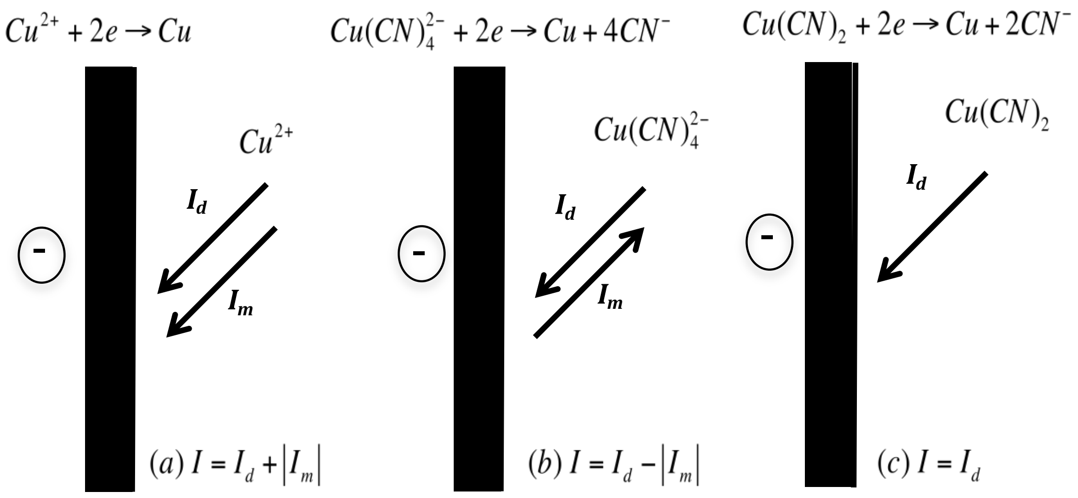
2. Leyes Fenomenológicas

- **Conductividad Eléctrica** **Migración**

La intensidad de corriente (carga por unidad de tiempo) debida a la especie j será:

$$I_j = z_j F \frac{dn_j}{dt}$$

$$I_j = -z_j F D_{jk} A \frac{dc_j}{dz} - A z_j F u_j c_j \frac{d\phi}{dz} = I_{d,j} + I_{m,j}$$



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 aproximado.
  - Resultados cualitativamente correctos.
  - Resultados cuantitativamente incorrectos.

3. FT en Gas Esferas Rígidas

Aproximaciones:

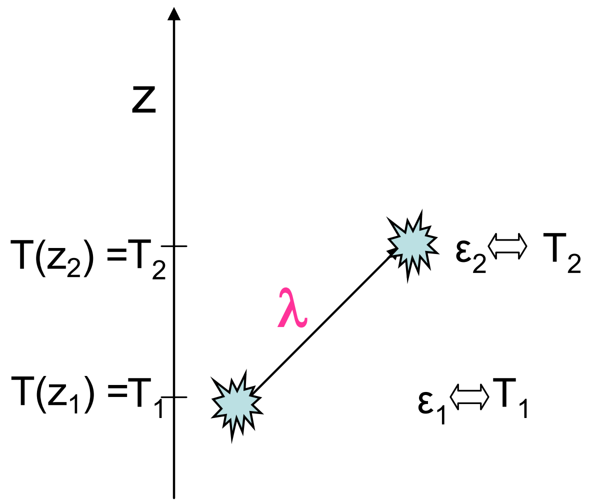
1. Las moléculas son esferas rígidas con diámetro d.

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 molecular al valor promedio correspondiente a esa posición.



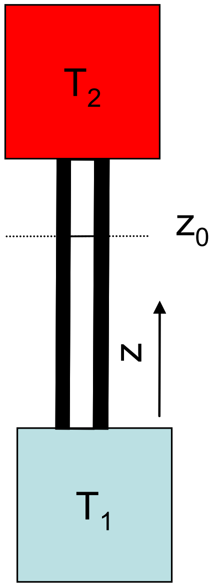
$$v_2=\left(\frac{8kT_2}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$v_1=\left(\frac{8kT_1}{\pi m}\right)^{1/2}$$

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica

Número de moléculas que llegan a z_0 por unidad de tiempo y de área

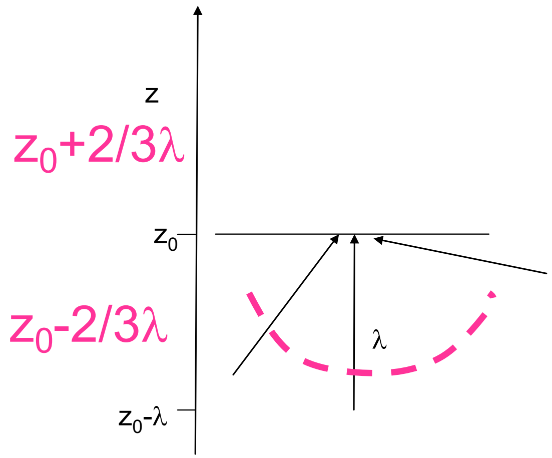


$$J_z = J_\uparrow - J_\downarrow = \varepsilon_\uparrow dN_\uparrow - \varepsilon_\downarrow dN_\downarrow$$

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

$$\varepsilon_\uparrow = \varepsilon(z_0 - \tfrac{2}{3}\lambda) = \varepsilon_0 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_0 \tfrac{2}{3}\lambda$$

$$\varepsilon_\downarrow = \varepsilon(z_0 + \tfrac{2}{3}\lambda) = \varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_0 \tfrac{2}{3}\lambda$$

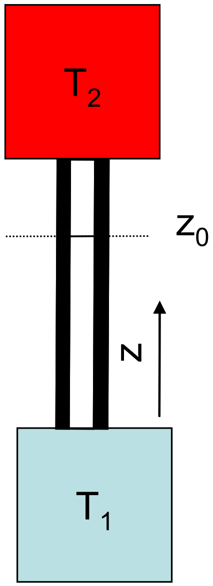


$$J_z = \frac{1}{4}\frac{N}{V} < v > \left[\varepsilon_\uparrow - \varepsilon_\downarrow\right] = \frac{1}{4}\frac{N}{V} < v > \left[\varepsilon_0 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_0 \tfrac{2}{3}\lambda - \left(\varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_0 \tfrac{2}{3}\lambda\right)\right]$$

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica



$$J_z = -\frac{1}{3}\frac{N}{V} < v > \lambda \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_0$$

$$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

?

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

$$J_z = -\frac{1}{3}\frac{N}{V} < v > \lambda \frac{C_{v,m}}{N_A}\frac{dT}{dz} = -\frac{1}{3}\rho < v > \lambda \frac{C_{v,m}}{N_A}\frac{dT}{dz}$$

$$J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

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

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

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

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

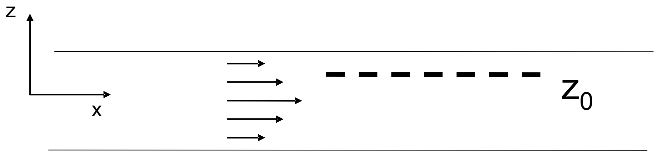
$$\langle v\rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

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

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

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

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

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

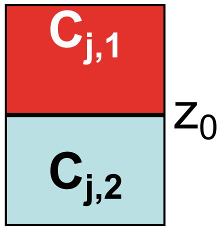
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

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

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.3. Difusión



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

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

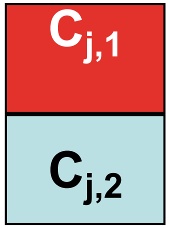
$$dN_\uparrow = \frac{1}{4}\langle v\rangle\left(\frac{N_j}{V}\right)_{\left(z_0-\frac{2}{3}\lambda\right)} = \frac{1}{4} < v > N_A c_j\left(z_0 - \frac{2}{3}\lambda\right) = \frac{1}{4} < v > N_A\left[c_{j0} - \frac{2}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial z}\right)_0\right]$$

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

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.3. Difusión



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

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

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

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

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

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

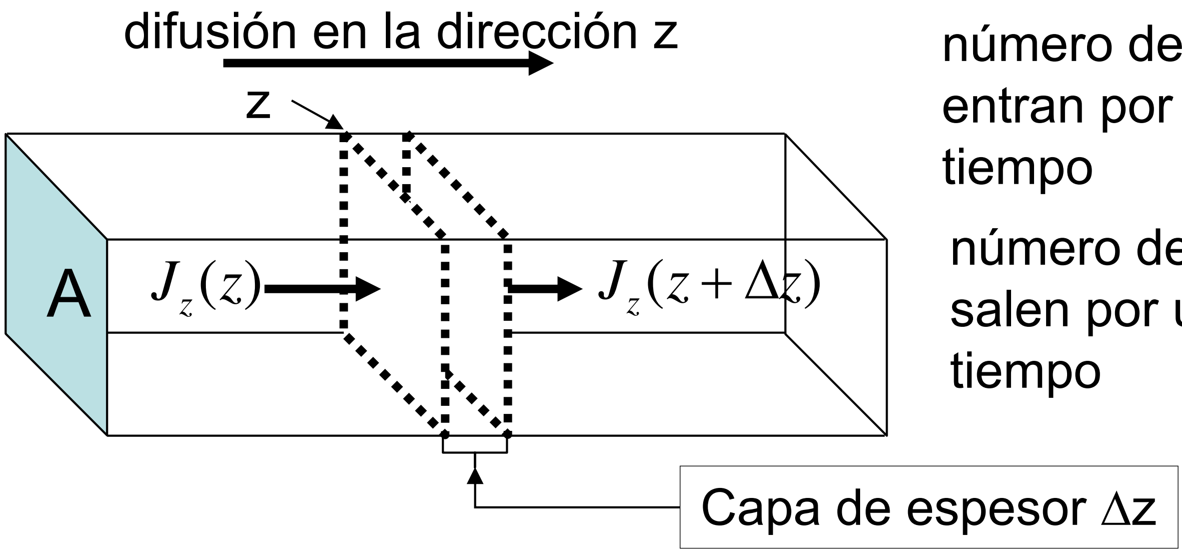
$$\boxed{D = \frac{3}{8d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{kT}{P}}$$

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

4. Ecuación de Difusión

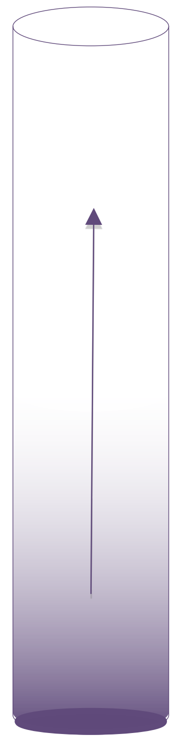
En un sistema fuera del equilibrio. $\Rightarrow$ c=c(x,y,z,t)

Objetivo: Encontrar la función que describa la variación de la concentración



número de moles que entran por unidad de tiempo $\Big\}$ $A^*J_z(z)$

número de moles que salen por unidad de tiempo $\Big\}$ $A^*J_z(z+\Delta z)$



- Acumulación del número de moles en la capa = entran - salen
  por unidad de tiempo

$$\frac{\partial n}{\partial t} = A\left[J_z(z) - J_z(z+\Delta z)\right]$$

- Dividiendo por el volumen de la capa ($A\cdot\Delta z$)

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial n / \partial t}{A\Delta z} = \dfrac{A\left[J_z(z) - J_z(z+\Delta z)\right]}{A\Delta z} \\[2ex] \dfrac{\partial c}{\partial t} = \dfrac{\left[J_z(z) - J_z(z+\Delta z)\right]}{\Delta z} \end{array} \right.$$

4. Ecuación de Difusión

• Si la capa se hace infinitamente delgada.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \lim_{\Delta z \to 0} \frac{[J_z(z) - J_z(z+\Delta z)]}{\Delta z} = -\frac{\partial J_z}{\partial z}$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z}}$$

Ecuación de continuidad

• Sustituyendo la primera ley de Fick

$$\boxed{J_Z = -D\frac{\partial c}{\partial z}}$$

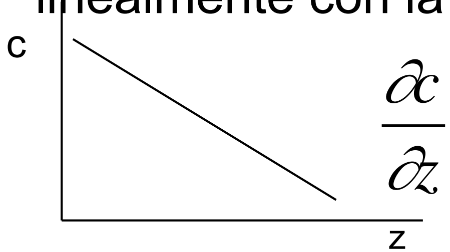
$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right)}$$

Ecuación de difusión o 2ª ley de Fick

• Si suponemos que D es aprox. cte $\Rightarrow$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}}$$

Ejemplo: Un sistema de sección constante donde la concentración varía linealmente con la distancia

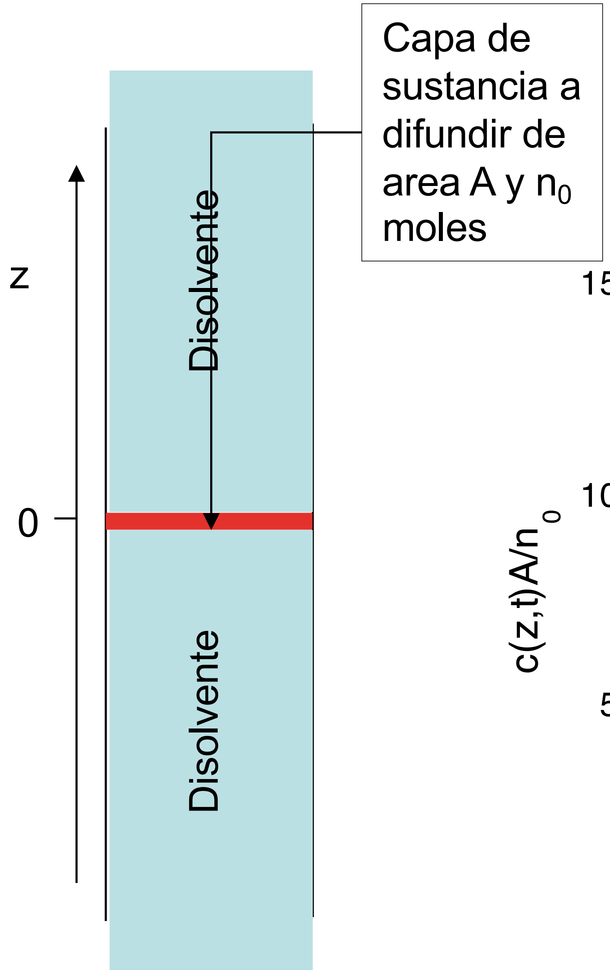


$$\frac{\partial c}{\partial z} = cte \;\Rightarrow\; \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \;\Rightarrow\; \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \;\Rightarrow$$ Estado estacionario

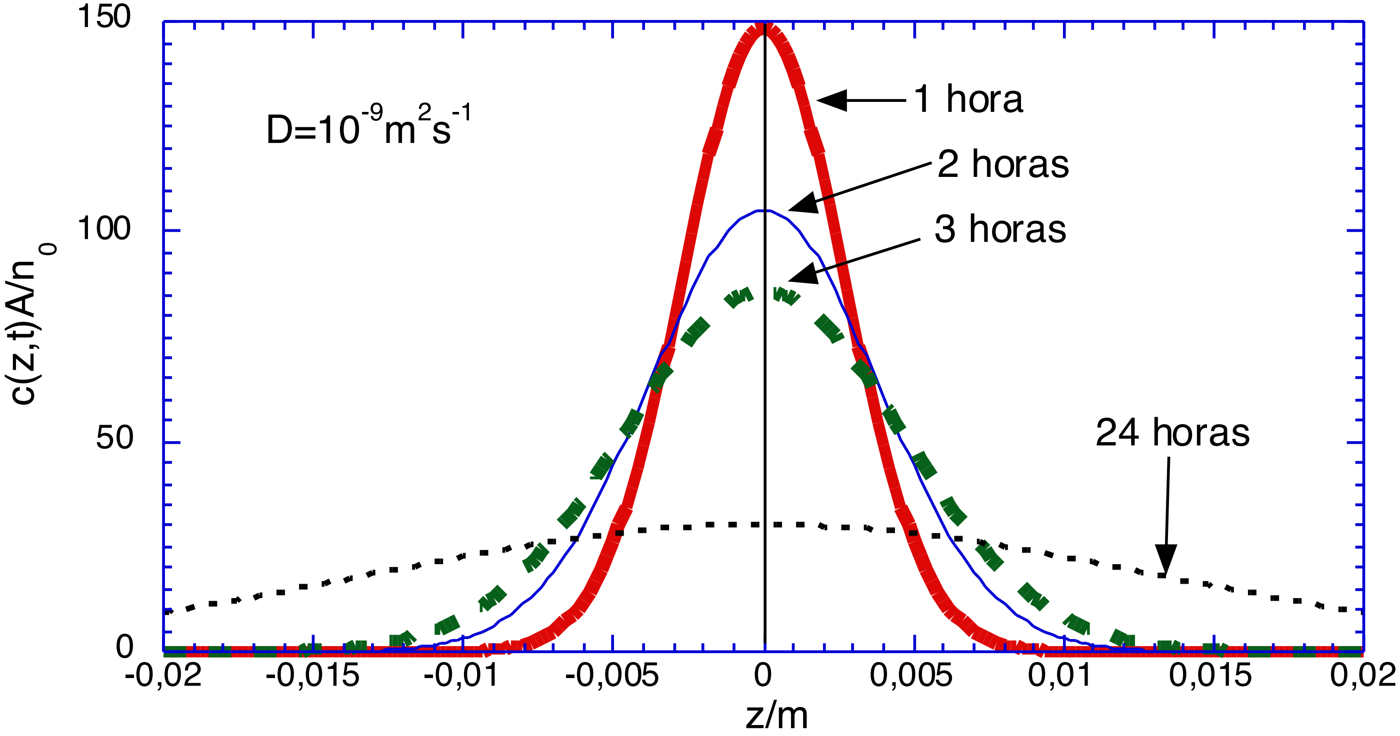
4. Ecuación de Difusión

Soluciones a la Segunda Ley de Fick

1) Difusión en una dirección (dos sentidos)



$$c(z,t)=\frac{n_0}{A(4\pi Dt)^{1/2}}e^{-z^2/4Dt}$$



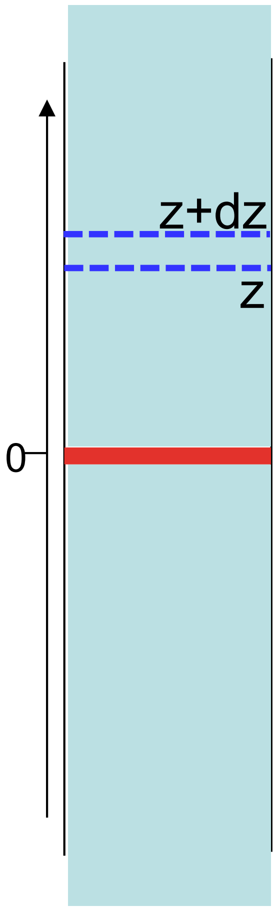
4. Ecuación de Difusión

Soluciones a la Segunda Ley de Fick

1) Difusión en una dirección (dos sentidos)

$$c(z,t)=\frac{n_0}{A(4\pi Dt)^{1/2}}e^{-z^2/4Dt}$$

Probabilidad de encontrar un mol entre z y z+dz en instante t:



$$dp(z,t)=\frac{dn(z,t)}{n_0}$$

$$dp(z,t)=\frac{dn(z,t)}{n_0}=\frac{c(z,t)dV}{n_0}=\frac{c(z,t)Adz}{n_0}=\frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}}e^{-z^2/4Dt}dz$$

$$dp(z,t)=f(z,t)dz$$

$$\boxed{f(z,t)=\frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}}e^{-z^2/4Dt}}$$

Función de distribución o densidad de probabilidad

4. Ecuación de Difusión

Soluciones a la Segunda Ley de Fick

1) Difusión en una dirección (dos sentidos)

$$c(z,t)=\frac{n_0}{A(4\pi Dt)^{1/2}}e^{-z^2/4Dt}$$

Cálculo posición media <z>

$$\langle z(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z f(z,t)dz = \int_{-\infty}^{+\infty} z \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-z^2/4Dt}dz = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} z e^{-z^2/4Dt}dz = 0$$

Cálculo distancia recorrida media $<z^2>^{1/2}$

$$\langle z^2(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 f(z,t)dz = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-z^2/4Dt}dz = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}}\int_{-\infty}^{+\infty} z^2 e^{-z^2/4Dt}dz = \frac{2}{(4\pi Dt)^{1/2}}\frac{2\pi^{1/2}}{2^3\frac{1}{(4Dt)^{3/2}}} = 2Dt$$

$$\boxed{z_{rms} = \langle z^2\rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2}}$$

Ley de difusión de Einstein

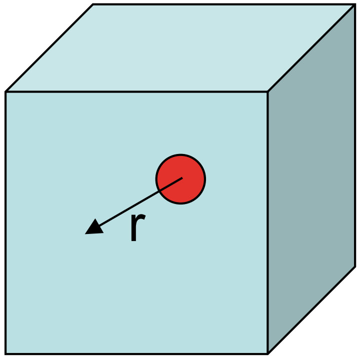
t=60s	GAS	LÍQUIDO	SÓLIDO
	$D=10^{-5}m^2s^{-1}$	$D=10^{-9}m^2s^{-1}$	$D=10^{-24}m^2s^{-1}$
z_{rms}	3 cm	0.03 cm	1 Å

4. Ecuación de Difusión

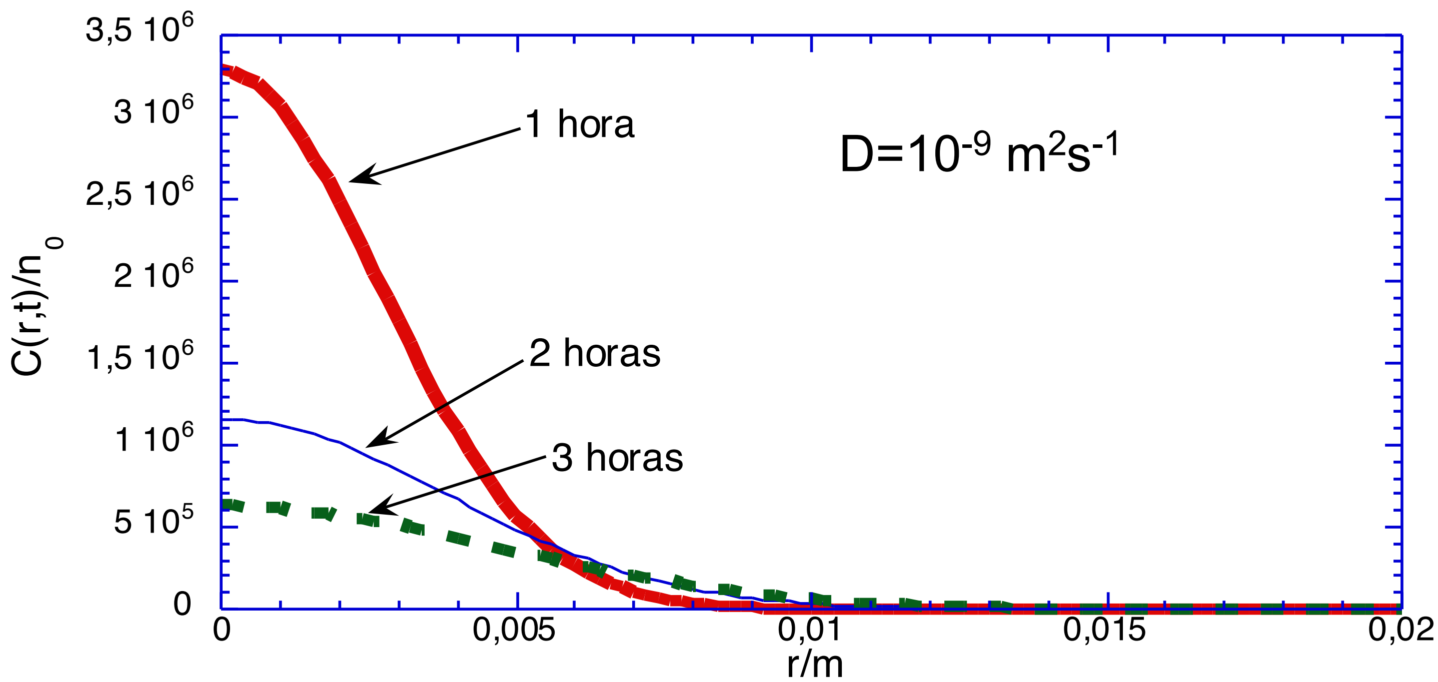
Soluciones a la Segunda Ley de Fick

2) Difusión tridimensional con simetría esférica

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c$$



$$c(r,t) = \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$



4. Ecuación de Difusión

Soluciones a la Segunda Ley de Fick

2) Difusión tridimensional con simetría esférica

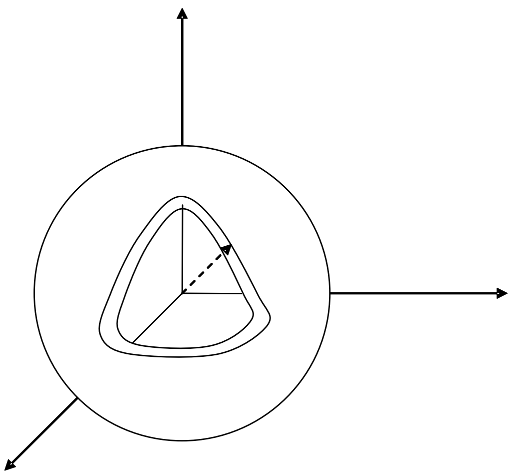
$$c(r,t) = \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

Probabilidad de encontrar un mol entre r y r+dr en instante t:

$$dp(r,t) = \frac{dn(r,t)}{n_0}$$

$$dp(r,t) = \frac{dn(r,t)}{n_0} = \frac{c(r,t)dV}{n_0} = \frac{c(r,t)4\pi r^2 dr}{n_0} = \frac{4\pi r^2}{8(\pi D t)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} dr$$

$$dp(r,t) = f(r,t)dr$$



$$\boxed{f(r,t) = \frac{r^2}{2\pi^{1/2}(Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}}$$

Función de distribución o densidad de probabilidad

4. Ecuación de Difusión

Soluciones a la Segunda Ley de Fick

2) Difusión tridimensional con simetría esférica

$$c(r,t) = \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

Cálculo distancia recorrida media $<r^2>^{1/2}$

$$< r^2 > = \int_0^\infty r^2 f(r) dr = \int_0^\infty r^2 \frac{r^2 e^{-r^2/4Dt}}{2\pi^{1/2}(Dt)^{3/2}} dr = \frac{1}{2\pi^{1/2}(Dt)^{3/2}} \int_0^\infty r^4 e^{-r^2/4Dt} dr = 6Dt$$

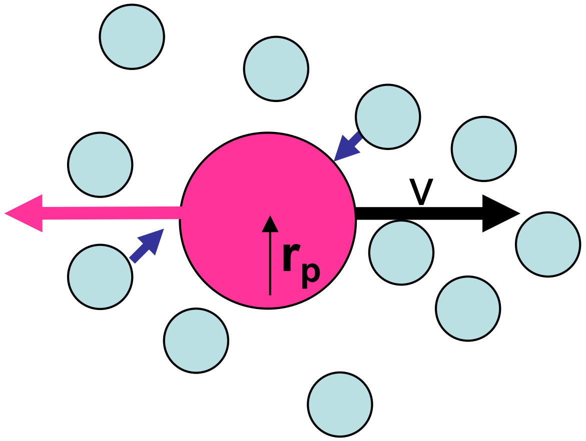
$$\boxed{r_{rms} = \left\langle r^2 \right\rangle^{1/2} = (6Dt)^{1/2}}$$

Ley de difusión de Einstein

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \left\langle x^2 + y^2 + z^2 \right\rangle = \left\langle x^2 \right\rangle + \left\langle y^2 \right\rangle + \left\langle z^2 \right\rangle$$

$$\left\langle r^2 \right\rangle = (2Dt) + (2Dt) + (2Dt) = 6Dt$$

4. Ecuación de Difusión



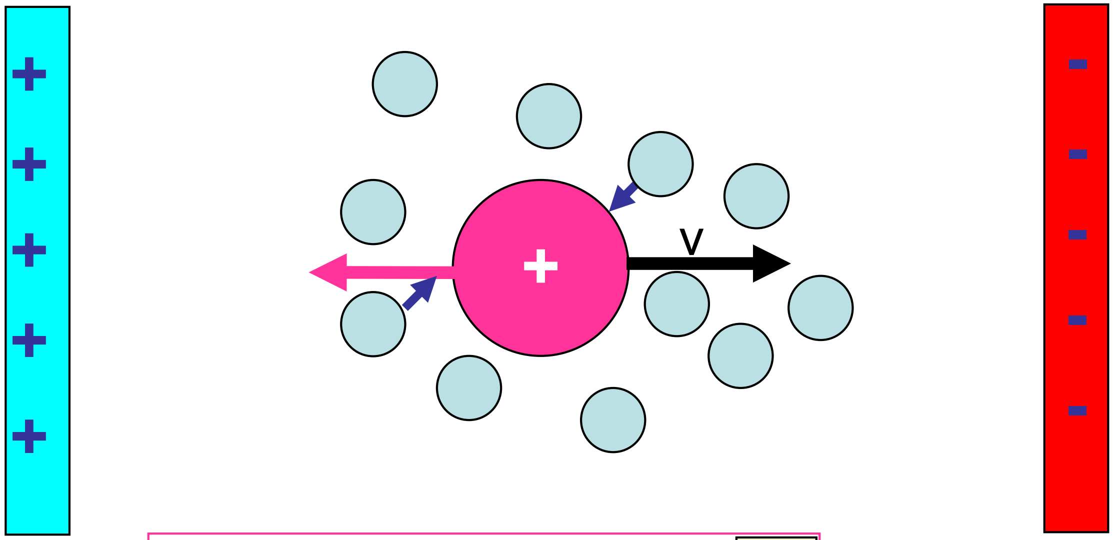
- Fuerza de rozamiento $\vec{F}_r = -f\vec{v}$ $\quad \vec{F}_r = -6\pi r_p \eta \vec{v}$ (Ley Stokes para partículas esféricas)
- Fuerza fluctuante $\langle \vec{F}(t) \rangle = 0$

$$\boxed{m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -f\frac{d\vec{r}}{dt} + \vec{F}(t)} \Rightarrow \left.\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \frac{kT}{\pi\eta r_p}t \\ \langle r^2 \rangle &= 6Dt \end{aligned}\right\}$$

Ec. de Langevin

Stokes-Einstein $\boxed{D = \dfrac{kT}{6\pi\eta r_p}}$

4. Ecuación de Difusión



$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -f\frac{d\vec{r}}{dt} + \vec{F}(t) + \boxed{q\vec{E}}$$

Ec. de Langevin para partículas cargadas

- La partícula cargada se acelera por efecto del campo eléctrico, adquiriendo cada vez mayor velocidad.
- A medida que aumenta v aumenta la fuerza de rozamiento
- Se alcanza un estado estacionario (v=cte) cuando la F_{roz}= F_{ele} $q \cdot E = f \cdot v$
- La velocidad alcanzada determina la conductividad y es proporcional al campo E

Movilidad Iónica $u = \frac{v}{E} = \frac{q}{f}$ ⇒ Ley de Stokes $\boxed{u = \frac{q}{6\pi\eta r_P}}$ ⇒ Stokes-Einstein $\boxed{u = \frac{q \cdot D}{kT}}$

Tema 4. Fenómenos de Transporte

Bibliografía

• Ira N. Levine, *Fisicoquímica*, Capítulo 16. Volumen 2. Mc Graw Hill, 4ª Ed (1996)

• P. Atkins y J. De Paula, *Physical Chemistry*, Capítulo 20. Oxford U.P., 9ª Ed (2010)

• R.J. Silbery y R.A. Alberty, *Physical Chemistry*, Capítulo 20. Wiley & Sons, 4ª Ed (2005)

• J. Bertrán y J. Nuñez, *Química Física*, Capítulos 44 y 46. Volumen II : Ariel, 1ª Ed (2002)

• W.J. Moore, *Química Física*, Capítulo 10. Tomo 1. Urmo (1977)