

Tema 4

Fenómenos de Transporte

Iñaki Tuñón
Departamento Química Física
Universidad de Valencia

1. Introducción

2. Leyes Fenomenológicas

2.1. Conductividad térmica. Ley de Fourier.

2.2. Viscosidad. Ley de Newton.

2.3. Difusión. Primera ley de Fick.

3. Fenómenos de Transporte en gases de esferas rígidas

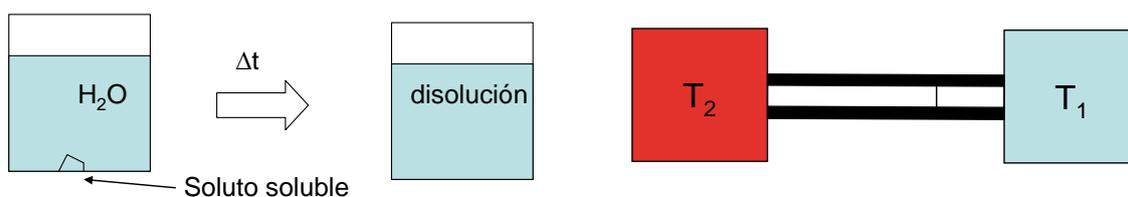
4. Ecuación de difusión. Segunda ley de Fick

5. Difusión en líquidos

6. Bibliografía

1. Introducción

Hasta ahora hemos estudiado sistemas en equilibrio, es decir, sistemas en los que las variables macroscópicas (n , P , T , ...) toman valores constantes e iguales en cada fase. Sin embargo, en química muchas veces estamos interesados en estudiar sistemas que partiendo de una situación de no equilibrio evolucionan, bien físicamente, bien químicamente, hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Vamos a estudiar sistemas fuera del equilibrio que evolucionan siguiendo procesos irreversibles que ocurren a velocidades diferentes de cero. La siguiente figura muestra dos ejemplos de este tipo de sistemas: un soluto que se difunde hasta formar una disolución homogénea, y una barra de metal puesta en contacto entre dos focos de calor:



En general, la evolución seguida por un sistema que no está en equilibrio puede ser de dos tipos:

- Que exista un transporte de materia y/o energía entre partes del sistema o con los alrededores [cinética física]
- Que exista reacción entre las especies que componen el sistema [cinética química]

En este tema vamos a estudiar los fenómenos de transporte en sistemas simples que no experimentan reacción química. El estudio de la velocidad de los procesos de cinética química merecerá un tema aparte. El primer problema que surge a la hora de estudiar sistemas fuera del equilibrio es el de cómo definir las variables termodinámicas. Pensemos en la barra situada entre dos focos ¿cuál es su temperatura? Cuando un sistema está en equilibrio sus variables macroscópicas toman un valor definido en cada fase. Pensemos en un sistema monofásico con C componentes ¿cuántas variables macroscópicas

necesitamos para definir su estado? De acuerdo con la regla de las fases $L=C-F+2$ (donde C: Componentes y F: Fases) necesitaremos $C+1$ variables: por ejemplo la temperatura, la presión y $(C-1)$ valores de la concentración. Para el sistema en equilibrio T, P y C_i toman valores constantes en el interior de la fase. Si estamos fuera del equilibrio (como la barra de ejemplo) las variables macroscópicas tomarán un valor diferente en función de la posición (la barra se calentará más en las proximidades del foco caliente) y del tiempo (la temperatura de la barra cambiará desde su valor inicial en función de la distancia a los focos). En general, las variables termodinámicas de un sistema fuera del equilibrio

$$T = T(\vec{r}, t)$$

$$P = P(\vec{r}, t)$$

$$C_i = C_i(\vec{r}, t)$$

Fijémonos que en nuestra barra no habría por tanto una única temperatura. Podríamos definir una temperatura en un instante dado, para secciones transversales de la barra en función de su distancia a los focos. Estas secciones aunque pequeñas, deberán ser macroscópicas para que el concepto de temperatura tenga sentido. Esta aproximación al estudio de los sistemas fuera del equilibrio se conoce como principio del equilibrio local.

Durante la evolución de un sistema fuera del equilibrio se produce el transporte de alguna propiedad. Por ejemplo, en el caso de la barra situada entre dos focos caloríficos se produce el transporte de calor desde el foco caliente hasta el foco frío. Este transporte se cuantifica mediante el flujo (j) definido como propiedad transportada por unidad de tiempo:

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

Esta magnitud, el flujo, es extensiva y depende del área de contacto a través de la que se produce el transporte, es decir la sección transversal de nuestra barra. La magnitud intensiva correspondiente es la densidad de flujo o flujo por unidad de superficie. Esta magnitud es vectorial ya que la superficie es un vector (de módulo igual al área y orientación normal a la superficie) con lo que:

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

Para procesos de transporte en una única dimensión (como en el caso de la barra) podemos prescindir de la naturaleza vectorial de la densidad de flujo y escribir simplemente, para el transporte a lo largo de un eje cualquiera (z):

$$J_z = \frac{j}{A} = \frac{1}{A} \frac{dX}{dt}$$

Pues bien, experimentalmente se ha observado que esta densidad de flujo o cantidad de propiedad transportada por unidad de tiempo y unidad de área es directamente proporcional al gradiente espacial de la variable termodinámica asociada (Y):

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

donde L es el coeficiente de transporte. Al gradiente de la variable termodinámica se le conoce también como fuerza impulsora, como extensión del concepto mecánico de fuerza (gradiente del potencial). Este gradiente es la razón o motor del transporte de la propiedad. En el caso de la barra entre dos focos, la cantidad de calor transportada por unidad de área y tiempo sería proporcional al gradiente de temperatura. El signo menos indicaría que el transporte de la propiedad se produce hacia los valores menores de la variable termodinámica (el calor fluye hacia de las zonas de mayor temperatura a las de menor temperatura). Esta ley se cumple bien en casos no muy alejados del equilibrio, es decir, cuando las fuerzas impulsoras no son muy grandes. La forma generalizada de esta ley para el caso de transporte en más de una dirección es:

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

Un ejemplo bien conocido de este tipo de leyes es la ley de Ohm. La propiedad transportada es la carga y el flujo (carga por unidad de tiempo) es la intensidad:

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

si la caída de potencial es constante entre dos puntos (1 y 2) separados por una distancia ℓ entonces el gradiente será $\frac{V_2 - V_1}{\ell}$ y podremos escribir:

$$I = -\sigma A \frac{V_2 - V_1}{\ell} = \frac{\sigma A}{\ell} (V_1 - V_2)$$

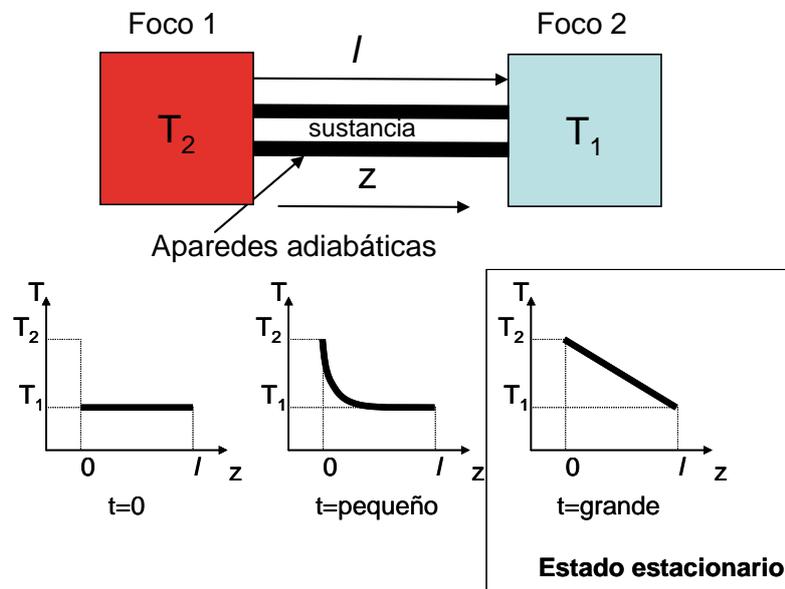
y definiendo la resistencia R, la ley queda en la forma conocida:

$$I = R\Delta V$$

Hay dos casos límite de la ley fenomenológica de transporte que merece la pena comentar:

- Si la variable termodinámica vale lo mismo en todos los puntos del sistema, es decir, si el gradiente o fuerza impulsora se anula ($dY/dz=0$) entonces no hay transporte de propiedad ($dX/dt=0$) lo que implica que nuestro sistema se encuentra en equilibrio y las variables termodinámicas que lo definen son constantes (no dependen ni de la posición ni del tiempo).
- Si el flujo de la propiedad se mantiene igual a lo largo de todo el sistema, entonces la misma cantidad de propiedad que entra por un lado en una sección dada del sistema por unidad de tiempo sale por el lado opuesto. En el ejemplo de la barra, en una sección de la misma el calor que entra y sale por unidad de tiempo será el mismo, por lo que las variables termodinámicas (la temperatura) no cambiarán con el tiempo. La temperatura, como la presión o la composición, serán función únicamente de la posición, alcanzando el estado estacionario. De acuerdo con la ley de transporte, un flujo constante implica que si la sección a través de la cual se transmite la propiedad es siempre la misma (como en la barra) podemos observar que el estado estacionario se alcanza cuando la fuerza impulsora o gradiente de la variable termodinámica se mantiene constante. En el ejemplo de la barra esto ocurrirá si los dos focos caloríficos mantienen sus temperaturas a lo largo de todo el proceso. Imaginemos que situamos la barra en contacto con los dos focos (aislada térmicamente del resto del universo) y que inicialmente la barra tenía la misma temperatura que el foco frío. Poco a poco la barra se va calentando en el extremo que entra en contacto con el foco caliente, mientras que el otro extremo (en contacto con el foco frío) mantiene su temperatura. El sistema evoluciona en el tiempo hasta que se alcanza un perfil lineal de temperaturas. En ese momento $dT/dz=cte$ y el flujo se hace igual a lo largo de toda la barra. Se alcanza entonces el estado estacionario y la temperatura de cada sección

transversal ya no cambia. En el estado estacionario las variables termodinámicas no dependen del tiempo, únicamente de la posición: $T(\vec{r})$, $P(\vec{r})$, $C_i(\vec{r})$.



En ausencia de reacciones químicas, los principales tipos de fenómenos de transporte son:

- Conducción eléctrica
- Conducción térmica
- Viscosidad
- Difusión

Las leyes que gobiernan estos fenómenos responden al tipo general que acabamos de estudiar, tal y como se recoge en la siguiente tabla.

Fenómeno	Propiedad transportada	Fuerza impulsora	Ley de	Expresión	Coef. De transporte
Conducción eléctrica	Carga	Diferencia de potencial	Ohm	$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\sigma \frac{dV}{dz}$	Conductividad eléctrica (σ)
Conducción térmica	Energía	Diferencia de temperatura	Fourier	$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz}$	Conductividad térmica (κ)
Difusión	Materia	Diferencia de concentración	Fick	$\frac{1}{A} \frac{dn_j}{dt} = -D \frac{dc_j}{dz}$	Coef. de difusión (D)
Viscosidad	Cantidad de movimiento	Diferencia de velocidad	Newton	$\frac{1}{A} \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{dv}{dz}$	Viscosidad (η)

Vamos a considerar en este tema únicamente aquellos casos en que cada fuerza impulsora contribuye sólo a su flujo correspondiente. Por tanto no estudiaremos los flujos acoplados, cuando una fuerza impulsora produce el transporte de más de una propiedad, aunque existen muchos casos con importantes aplicaciones:

- Flujo Electrocinético: cuando la diferencia de potencial eléctrico puede producir un flujo de carga y también de materia.
- Efecto Peltier: cuando el gradiente de temperaturas puede provocar un flujo de calor y también de carga (es el fundamento de los termopares).
- Efecto Soret: cuando el gradiente de temperaturas provoca también un transporte de materia. El efecto inverso, cuando un gradiente de concentración produce un transporte de calor, se conoce como efecto Dufour.

2. Leyes Fenomenológicas

Como hemos visto, el flujo de una magnitud física se mide por la cantidad de dicha magnitud que se transporta por unidad de tiempo. La densidad de flujo, flujo por unidad de área, es, en general, una magnitud vectorial, pues dependerá de la dirección del espacio que consideremos. Si estamos en una

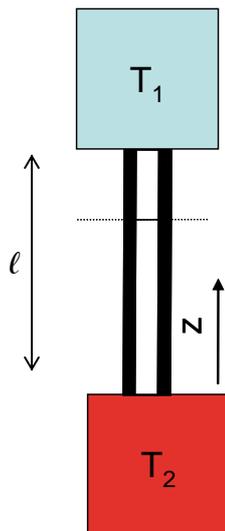
situación no muy alejada del equilibrio, existe una relación lineal entre el flujo y la fuerza impulsora.

$$\bar{J} = -L\vec{\nabla}X$$

donde L es una constante de proporcionalidad. Las leyes fenomenológicas se derivan de la experiencia sin hacer uso de ninguna teoría molecular y, por tanto, no proponen ningún medio para calcular los coeficientes de transporte. En general, los coeficientes de transporte dependen de la presión, temperatura y concentración, pero no de la fuerza impulsora.

2.1. Conducción térmica. Ley de Fourier.

Supongamos que ponemos una sustancia en contacto con dos focos caloríficos a las temperaturas T_1 y T_2 y aislada térmicamente del resto del universo, tal y como indica la figura.



Existirá un flujo de calor desde el foco caliente al foco frío ($T_2 > T_1$). Si mantenemos constante la temperatura de los focos, se alcanzará un régimen estacionario. Experimentalmente se encuentra que la densidad de flujo de calor a través de cualquier plano perpendicular al eje z es proporcional al gradiente de temperatura.

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

Expresión que se conoce como Ley de Fourier y en la que el coeficiente de proporcionalidad κ (con unidades de $\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el sistema internacional) se

conoce como conductividad térmica. En general, si el transporte de calor se produce en más de una dirección la ley de Fourier se escribe como:

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

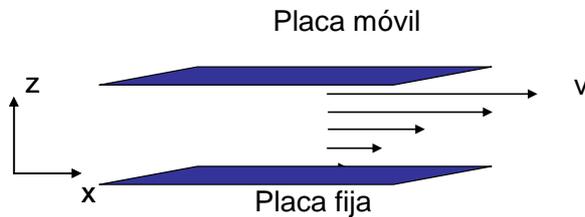
En el régimen estacionario $dT/dz = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T_2 - T_1}{\ell}$ es constante por lo tanto el flujo es el mismo para cualquier valor de z . La ley de Fourier se aplica a gases, sólidos y líquidos, siempre que el transporte de calor se produzca únicamente por conducción (choques entre moléculas o átomos que forman la sustancia) y no por radiación o convección (movimientos macroscópicos debido a diferencias de densidad, tal y como ocurre en la ascensión del aire caliente en la atmósfera). Evidentemente, los valores del coeficiente de conductividad son muy diferentes en sólidos, líquidos y gases debido a las diferencias de densidad. En general, cuanto más denso es el sistema más efectivo es el transporte por conducción y por lo tanto κ es mayor en sólidos que en los líquidos y en estos mayor que en los gases, tal y como se observa en la siguiente tabla.

Sustancia	T/°C	κ (JK ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹)
aire	20	0.0235
CCl ₄ (l)	20	0.1033
H ₂ O(l)	27	0.6092
Al(s)	25	237
Fe(s)	25	80.4

En general el coeficiente de conductividad de una sustancia depende de la presión y la temperatura. Para los gases κ aumenta con la temperatura, mientras que en los líquidos y sólidos puede aumentar o disminuir.

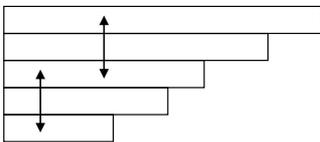
2.2. Viscosidad. Ley de Newton

Supongamos un fluido confinado entre dos placas, una móvil con velocidad v y otra fija



Si la velocidad no es demasiado alta el fluido se desplaza en régimen laminar, con una velocidad distinta para cada capa de fluido en función de la distancia a la placa móvil. Esta transfiere cantidad de movimiento ($p_x = mv_x$) a la capa de fluido vecina, que a su vez arrastra a la siguiente. Debido a la fricción cada capa tiene una velocidad ligeramente menor, anulándose para la capa vecina a la placa fija.

Desde el punto de vista molecular existe un intercambio de partículas entre capas debido al movimiento de las moléculas del fluido en direcciones perpendiculares a la del desplazamiento.



Las moléculas que llegan desde una capa más rápida comunican cantidad de movimiento y aceleran la capa. En cambio, las partículas que proceden de capas más lentas frenan la capa.

Experimentalmente se encuentra que la fuerza de fricción F_z que una capa de fluido ejerce sobre otra es proporcional al área de la superficie de contacto y al gradiente de la velocidad v_x .

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

Esta es la ley de Newton de la viscosidad, aplicable a fluidos que se desplazan en régimen laminar. Esta ley tiene forma de ley de transporte, teniendo en cuenta que la fuerza se puede escribir como cantidad de movimiento transportado por unidad de tiempo:

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

El coeficiente de proporcionalidad (η) se denomina viscosidad y se mide en unidades de $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ en el sistema internacional. En el sistema cegesimal la unidad es $\text{dina}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ o poise (p) y es la unidad más común. La equivalencia es de $1 \text{ poise} = 0.1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$. Algunos valores característicos (en centipoises) se recogen en la siguiente tabla.

Sustancia	T/°C	$\eta(\text{cp})$
$\text{N}_2(\text{g})$	27	0.0178
Benceno(l)	20	0.652
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	20	1.002
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	100	0.282
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	100	0.0126
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	200	0.0164
$\text{Hg}(\text{l})$	20	1.554

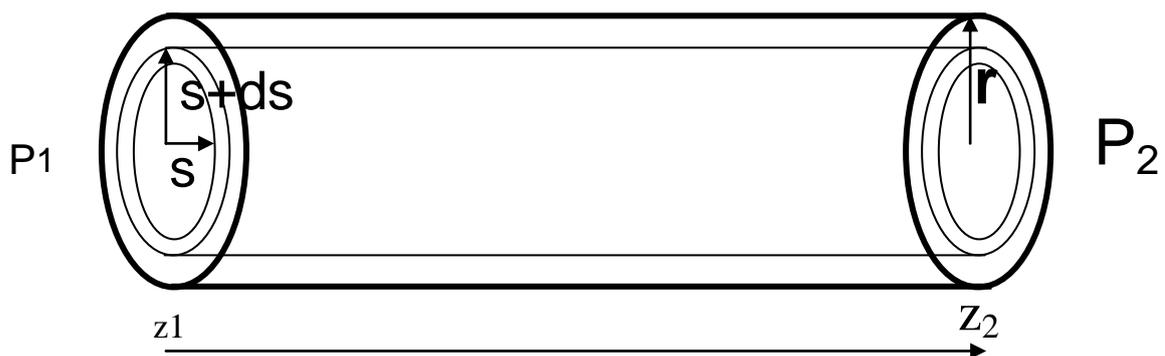
En general la viscosidad de una sustancia es función de la presión y de la temperatura ($\eta = \eta(T, P)$). La viscosidad de gases es menor que la de los líquidos y aumenta con la temperatura, mientras que la dependencia con la presión es muy poco significativa. En los líquidos la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura y al disminuir la presión porque disminuyen las atracciones intermoleculares.

Aquellos fluidos en que la viscosidad varía con la velocidad (o con el gradiente de la velocidad) se denominan fluidos no newtonianos y no siguen la ley de Newton. El ejemplo más notable son las dispersiones coloidales en los que la velocidad puede cambiar la forma u orientación de las partículas en suspensión. Así, la sangre presenta una viscosidad menor a velocidades altas que cuando circula a velocidades bajas, debido a que en el primer caso los glóbulos en suspensión se orientan para disminuir el rozamiento con el fluido. Además, hemos de tener en cuenta que si la velocidad a la que se desplaza el fluido es muy alta entonces se alcanza el régimen turbulento, y el intercambio de cantidad de movimiento ya no se debe al movimiento al azar de las

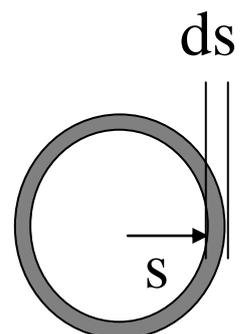
moléculas sino a mezclas macroscópicas de materia. En ese caso tampoco sería aplicable la ley de Newton.

Existen varios métodos para determinar la viscosidad de un fluido. Uno de los más sencillos se basa en la ley de Poiseuille para la velocidad de flujo de los fluidos, es decir, la cantidad de volumen (o materia) de fluido que circula por una conducción por unidad de tiempo en función de la diferencia de presión aplicada entre los extremos de la conducción. El coeficiente de viscosidad η de un fluido determina la velocidad (longitud recorrida / unidad de tiempo) a la que circula el fluido al ser sometido a una diferencia de presión. Esta velocidad determina a su vez el caudal de circulación (volumen de fluido / unidad de tiempo) en la conducción.

Supongamos el caso de un fluido que circula por una conducción cilíndrica de radio r . Tomemos una trozo infinitesimal de dicha conducción de longitud $dz=z_2-z_1$ a lo largo de la cual se produce una caída de presión $dP=P_2-P_1$. La presión de entrada P_1 es mayor que la de salida P_2 de forma que el fluido circula en el sentido positivo de la coordenada z . La distancia al centro de la conducción viene dada por la coordenada s .



Dado que la velocidad es función de la distancia al centro de la conducción (dada por la coordenada s) vamos a considerar una capa concéntrica de fluido situada entre s y $s+ds$. Para obtener la velocidad necesitamos conocer las fuerzas que actúan sobre el



sistema. Las fuerzas que actúan sobre dicha capa de fluido son de dos tipos (las escribiremos con el signo correspondiente según actúen en el sentido de circulación del fluido + o en contra -):

1. Fuerzas hidrostáticas debidas a la presión:

La presión actúa sobre la superficie de la capa concéntrica perpendicular al eje z (la corona circular que aparece en gris en la figura de la derecha). (Fuerza=Presión*Superficie)

1.1. Debida a la presión de entrada $(2\pi s ds)P_1$ (>0)

1.2. Debida a la presión de salida $-(2\pi s ds)P_2$ (<0)

2. Fuerzas debidas al rozamiento entre capas del fluido. Estas fuerzas, de acuerdo a la ley de Newton, se obtienen como el producto del área de rozamiento entre capas concéntricas (área lateral del cilindro, en gris en la figura), el coeficiente de viscosidad (η) y el gradiente de velocidad (dv/ds)

2.1. Rozamiento por la parte interior (situada en s) de la capa cilíndrica:



$$-\eta[2\pi s dz] \left(\frac{dv}{ds} \right)_s .$$

$2\pi s dz$ es el área lateral del cilindro de radio s y altura dz. Como el gradiente de velocidad es negativo (la velocidad disminuye conforme nos acercamos a las paredes) esta fuerza es >0 . El rozamiento por la parte interna acelera la capa de fluido considerada, ya que las capas interiores van más rápido.

2.2. Rozamiento por la parte exterior (situada en $s+ds$) de la capa cilíndrica:

$$\eta[2\pi(s + ds) dz] \left(\frac{dv}{ds} \right)_{s+ds} .$$

$2\pi(s+ds)dz$ es el área lateral del cilindro de radio $s+ds$ y altura dz . Esta fuerza es <0 . El rozamiento por la parte externa disminuye la velocidad de la capa de fluido considerada.

Cuando sometemos un fluido a una diferencia de presión entre los extremos de una circulación, éste se ve acelerado y comienza a circular cada vez a mayor velocidad. Las fuerzas de rozamiento internas van aumentando con la velocidad del fluido hasta que llega un momento en que estas fuerzas igualan a la resultante hidrostática. En ese momento la suma de fuerzas se anula, alcanzándose el régimen estacionario, y el fluido circula a velocidad constante. Aplicando la condición de régimen estacionario:

$$\begin{aligned} \sum \vec{F} &= 0 \\ 2\pi s ds P_1 - 2\pi s ds P_2 - \eta [2\pi s dz] \left(\frac{dv}{ds} \right)_s + \eta [2\pi (s+ds) dz] \left(\frac{dv}{ds} \right)_{s+ds} &= 0 \\ -2\pi s ds dP + 2\pi \eta dz \left[(s+ds) \left(\frac{dv}{ds} \right)_{s+ds} - s \left(\frac{dv}{ds} \right)_s \right] &= 0 \end{aligned}$$

Lo que hay dentro del corchete corresponde a la definición de la diferencial de una función $df(x)=f(x+dx) - f(x)$, con lo que podemos escribir:

$$\begin{aligned} -s ds dP + \eta dz d \left[s \frac{dv}{ds} \right] &= 0 \\ \frac{dP}{dz} s ds &= \eta d \left[s \frac{dv}{dz} \right] \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que el gradiente de presión (dP/dz) no depende de la coordenada s , podemos integrar inmediatamente esta ecuación para conocer la dependencia de la velocidad con la distancia al centro de la conducción (la función $v(s)$):

$$\frac{dP}{dz} \frac{s^2}{2} + C = \eta s \frac{dv}{ds}$$

La constante de integración C la podemos determinar sabiendo que dv/ds no puede ser nunca infinito, con lo que en $s=0$, tendremos $0+C=0$; $C=0$.

$$\frac{dv}{ds} = \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dz} s$$

$$dv = \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dz} s ds$$

Integrando de nuevo, nos queda:

$$v(s) = \frac{1}{4\eta} \frac{dP}{dz} s^2 + C'$$

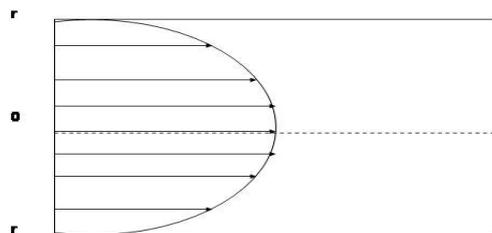
La nueva constante de integración queda determinada sabiendo que cuando $s=r$ (en las paredes de la conducción) la velocidad del fluido se anula, $v(s=r)=0$

$$0 = \frac{1}{4\eta} \frac{dP}{dz} r^2 + C' \Rightarrow C' = -\frac{1}{4\eta} \frac{dP}{dz} r^2$$

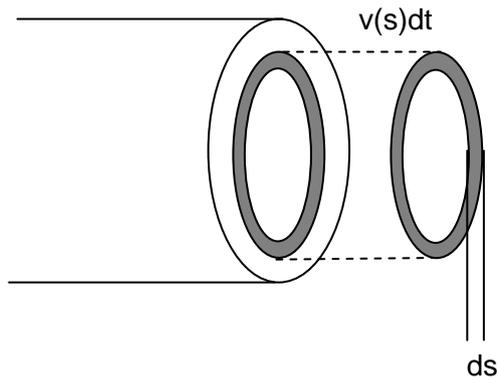
Quedando que la velocidad a la que se desplaza el fluido es una función de la distancia al centro de la misma, de la forma:

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

Es decir, que en régimen estacionario tenemos un perfil parabólico de velocidades, que es máxima en el centro de la conducción ($s=0$) y nula en las paredes de la misma ($s=r$). El perfil no es lineal ya que en este caso el área a través de la que se produce el transporte no es constante, sino que aumenta a medida que nos alejamos del centro de la conducción.



Ahora podemos obtener con facilidad el caudal con el que circula nuestro fluido: Consideremos primero la cantidad de fluido que circula por nuestra capa cilíndrica en un tiempo dt .



En dt , la capa cilíndrica situada entre s y $s+ds$ avanza un total de $v(s)dt$. El volumen de fluido que ha avanzado en ese dt por nuestra capa se obtendrá multiplicando la longitud recorrida ($v(s)dt$) por el área de la corona circular colorada en gris en la figura anterior $2\pi s ds$. Así el caudal, volumen por unidad de tiempo, debido a la capa situada entre s y $s+ds$ será $2\pi s ds v(s)$. El caudal total que circula por la conducción lo obtendremos sumando las contribuciones de cada capa, es decir, haciendo la integral desde la capa situada a $s=0$ hasta la situada en $s=r$:

$$\frac{dV}{dt} = \int_0^r 2\pi s v(s) ds = -\frac{2\pi}{4\eta} \frac{dP}{dz} \int_0^r (r^2 - s^2) s ds$$

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

Esta es la ley de Poiseuille en su forma diferencial. Podemos integrarla para considerar una conducción de tamaño finito (entre un z inicial y un z final) con una caída de presión también finita. Para el caso de líquidos la integración puede hacerse de forma inmediata, teniendo en cuenta que los líquidos son prácticamente incompresibles ($V \neq V(P)$). En ese caso, considerando que en régimen estacionario el caudal es constante y no depende de la posición z de la conducción donde lo midamos ($dV/dt = \Delta V/\Delta t \neq f(z)$). Si, por ejemplo, en un minuto entran cinco litros de líquido en la conducción, saldrán también cinco litros, ya que el líquido no puede acumularse en el interior de la conducción):

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} dz = -\frac{\pi r^4}{8\eta} dP \Rightarrow \frac{\Delta V}{\Delta t} \int_{z_i}^{z_f} dz = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \int_{P_i}^{P_f} dP; \quad \boxed{\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{P_f - P_i}{z_f - z_i} = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{\Delta z}}$$

Este procedimiento no es válido en el caso de los gases, porque el volumen depende la presión. Así, si introducimos un cierto volumen en la conducción y la presión cae a lo largo de ésta, al final tendremos un volumen mayor de gas, ya que ha sufrido una expansión a lo largo de la conducción. El caudal medido en volumen por unidad de tiempo dependerá de la coordenada z , pues el gas se va expandiendo. Podemos resolver el problema, teniendo en cuenta que para los gases el caudal se mantendrá constante si lo medimos por ejemplo en masa por unidad de tiempo. Si entran cinco gramos de gas en un minuto, en régimen estacionario saldrán de la conducción cinco gramos por minuto. Usando la ley de los gases ideales podemos escribir:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{PM} \frac{dm}{dt}$$

Sustituyendo esta expresión en la ley de Poiseuille:

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

Ahora podemos proceder a integrar, pues el caudal en masa por unidad de tiempo sí es constante ($dm/dt = \Delta m / \Delta t = f(z)$):

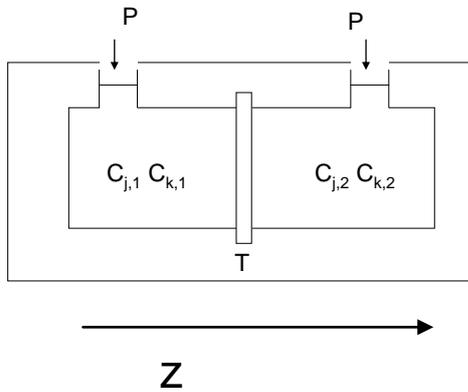
$$\frac{\Delta m}{\Delta t} dz = -\frac{\pi r^4 M}{8\eta RT} P dP \Rightarrow \frac{\Delta m}{\Delta t} \int_{z_i}^{z_f} dz = -\frac{\pi r^4 M}{8\eta RT} \int_{P_i}^{P_f} P dP$$

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

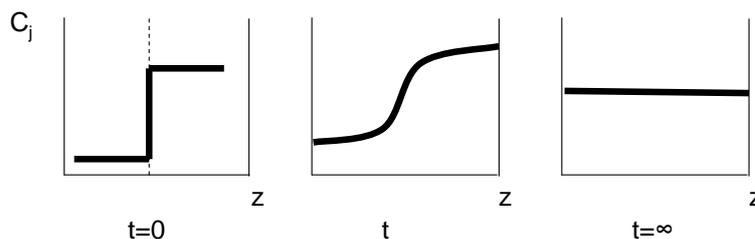
Que es la forma integrada de la ecuación de Poiseuille para gases (que a veces se da también como moles por unidad de tiempo, dividiendo ambos lados por la masa molecular M).

2.3. Difusión. Primera ley de Fick.

Supongamos dos recipientes que contienen una mezcla de dos sustancias (j y k) con distinta concentración a la misma presión (P) y temperatura (T) separados por una pared impermeable.



Al eliminar el tabique las dos fases entran en contacto y el movimiento molecular elimina las diferencias de concentración entre las fases. Si $c_{j1} < c_{j2}$ será más probable que las moléculas crucen un plano determinado ($z=z_0$) hacia la izquierda que hacia la derecha hasta que las concentraciones a ambos lados del plano se igualen y se produzcan los mismos cruces de moléculas desde la derecha que desde la izquierda. Al descenso espontáneo de las diferencias de concentración se le denomina difusión. Si observáramos el perfil de la concentración de una de las sustancias (j) en función de z a diferentes tiempos obtendríamos las siguientes instantáneas



La difusión es pues un movimiento macroscópico de los componentes del sistema debido a diferencias (o gradiente) de concentración. En el sistema que hemos propuesto esta difusión desaparece cuando las diferencias de concentración se anula. Si se mantuviesen las diferencias de concentración entonces podría alcanzarse un régimen estacionario.

Experimentalmente la velocidad de flujo (dn_j/dt) a través de un plano es proporcional al área del mismo y al gradiente de concentración

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

Esta es la primera ley de Fick, válida en situaciones no muy alejadas del equilibrio, o lo que es lo mismo, cuando la fuerza impulsora (gradiente de concentración) no es muy grande. D_{jk} es el coeficiente de difusión y depende de P, T y composición por lo que en principio variará a medida que se produce la difusión. Hay que tener en cuenta que el orden de los subíndices se refiere a la difusión de j en una mezcla con k, por lo que $D_{jk} \neq D_{kj}$. Si la difusión tiene lugar en más de una dimensión la primera ley de Fick debe expresarse como:

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

D_{jk} se mide en m^2s^{-1} en el sistema internacional y cm^2s^{-1} en el cegesimal. El coeficiente de difusión de los gases depende sólo ligeramente de la composición, aumenta al aumentar la temperatura y desciende cuando aumenta la presión. Algunos valores típicos aparecen en la siguiente tabla, donde el primero de los compuestos es el que se difunde

(0°C, 1 atm)	H ₂ -O ₂	He-Ar	O ₂ -N ₂	O ₂ -CO ₂	CO ₂ -CH ₄	CO-C ₂ H ₄
$D_{jk}/(cm^2s^{-1})$	0,7	0,64	0,18	0,14	0,15	0,12

En los líquidos el coeficiente de difusión D_{jk} depende de la composición (debido a las interacciones intermoleculares) y aumenta al aumentar la temperatura, mientras que es prácticamente independiente de la presión. En disoluciones líquidas suele usarse D_{jk}° que es el coeficiente de difusión de un componente en una disolución infinitamente diluida. Estos valores se obtienen por extrapolación de datos del coeficiente de difusión a diferentes concentraciones.

i en H ₂ O (25°C, 1 atm)	N ₂	LiBr	NaCl	n-C ₄ H ₉ OH	Sacarosa	Hemoglobina
$D_{i,H_2O}^\circ/(cm^2s^{-1})$	1.6 10 ⁻⁵	1.4 10 ⁻⁵	2.2 10 ⁻⁵	0.56 10 ⁻⁵	0.52 10 ⁻⁵	0,07 10 ⁻⁵

En los sólidos el coeficiente de difusión depende de la concentración y aumenta rápidamente con la temperatura.

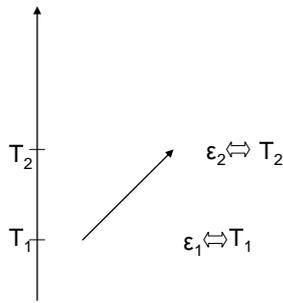
(20°C, 1 atm)	Bi-Pb	Sb-Ag	Al-Cu
$D_{i,j}^\circ/(cm^2s^{-1})$	10 ⁻¹⁶	10 ⁻²¹	10 ⁻³⁰

Podemos comprobar como los órdenes de magnitud del coeficiente de difusión son muy distintos en gases, líquidos y sólidos. En unidades del sistema cegesimal, el coeficiente de difusión toma valores del orden de 10^{-1} en gases, 10^{-5} en líquidos y $<10^{-15}$ en sólidos.

3. Fenómenos de Transporte en un Gas de Esferas Rígidas

La teoría cinética de los gases permite interpretar los fenómenos de transporte desde el punto de vista molecular, conduciendo a expresiones que permiten calcular los coeficientes a partir de propiedades moleculares. El tratamiento que vamos a hacer no será válido para presiones muy elevadas donde las fuerzas intermoleculares juegan un papel destacado, ni a presiones muy bajas, donde las colisiones con las paredes son más frecuentes que las intermoleculares. Las condiciones de validez del tratamiento las podemos expresar también en términos del recorrido libre medio molecular que debe ser mucho mayor que el diámetro molécula pero mucho menor que las dimensiones del recipiente ($d \ll \lambda \ll L$). Además, el tratamiento riguroso basado en la teoría cinética de gases es muy complejo por lo que utilizaremos uno más simple basado en propiedades medias que conduce a resultados cualitativamente correctos. La aproximación que presentamos se basa en las siguientes suposiciones:

1. Las moléculas son esferas rígidas de diámetro d .
2. Toda molécula se mueve con velocidad igual a la velocidad media y recorre una distancia entre colisiones igual al recorrido libre medio.
3. La dirección del movimiento molecular se distribuye al azar
4. En cada colisión la molécula toma las propiedades características propias del lugar donde se realiza la colisión. Así, en un sistema con gradiente de temperatura, tal y como indica la figura, si una molécula realiza una colisión en un lugar donde la temperatura es T_1 la molécula adquirirá una velocidad igual a la velocidad media correspondiente a esa temperatura. Si la siguiente colisión ocurre en una posición en la que la temperatura es T_2 , entonces la molécula cederá o adquirirá energía cinética de forma que su velocidad corresponda a la nueva temperatura.

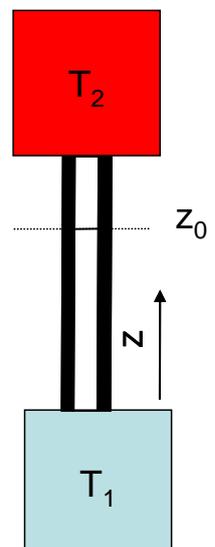


3.1 Conducción Térmica

Consideremos una sustancia en contacto con dos focos caloríficos y aislada adiabáticamente del resto, de forma que exista un gradiente de temperaturas constante a lo largo del eje z , tal y como aparece en la siguiente figura. Vamos a considerar el flujo de calor neto a través de la sección transversal situada en z_0 . En el caso de transporte de calor por conducción en un gas de esferas rígidas el flujo neto resulta de la diferencia de energía cinética de las moléculas que llegan desde valores mayores de z (mayor temperatura) y de aquellas que llegan desde valores menores de z (menor temperatura). Así el flujo se podrá escribir como:

$$J_z = J_{\uparrow} - J_{\downarrow} = \epsilon_{\uparrow} dN_{\uparrow} - \epsilon_{\downarrow} dN_{\downarrow}$$

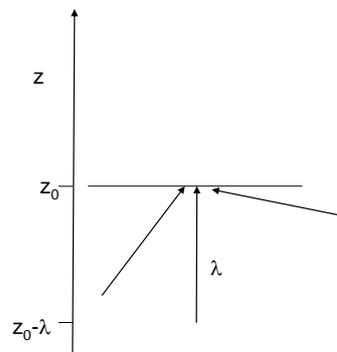
El calor transportado por unidad de área y de tiempo (J_z) será el resultado del flujo debido a las moléculas que atraviesan el plano hacia arriba menos el flujo debido a las moléculas que lo atraviesan hacia abajo. Cada uno de estos flujos se puede escribir como el producto de la energía cinética de las moléculas por el número de moléculas que llegan por unidad de área y de tiempo.



El número de moléculas que llegan al plano por unidad de área y de tiempo puede calcularse a partir del número de colisiones que tendrían lugar en ese plano por unidad de área y de tiempo. Si el transporte se debe únicamente a la conducción y no hay fenómenos de convección entonces el número de moléculas que llegan al plano desde una y otra dirección debe ser el mismo (sino habría cambios de densidad en el sistema y por lo tanto convección):

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

Lo que es diferente es la energía cinética con la que llegan al plano z_0 las moléculas desde una y otra dirección. Tal y como hemos supuesto las moléculas ajustan sus propiedades al valor característico del lugar donde ocurrió la última colisión. Las moléculas habrán recorrido una distancia igual a λ desde la última colisión, pero eso no quiere decir que en promedio la última colisión ocurriera a $z_0 \pm \lambda$, ya que las moléculas llegan al plano z_0 con distintas orientaciones:



Promediando todos los ángulos de colisión (ver, por ejemplo *Curso de Termodinámica*, de J. Aguilar, ed. Alambra 1984) se encuentra que esta distancia media en la dirección z es $2/3\lambda$, con lo que, en promedio, las moléculas llegan al plano z_0 habiendo realizado la última colisión a valores $z_0 \pm 2/3\lambda$ de la coordenada z (a lo largo de la cual aparece el gradiente de temperaturas). Así, las energías cinéticas con las que llegan las moléculas al plano z_0 serán las correspondientes a ese valor de la coordenada zeta y por tanto de la temperatura:

$$\varepsilon_{\uparrow} = \varepsilon(z_0 - \frac{2}{3}\lambda)$$

$$\varepsilon_{\downarrow} = \varepsilon(z_0 + \frac{2}{3}\lambda)$$

por lo que:

$$J_z = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \left[\varepsilon(z_0 - \frac{2}{3}\lambda) - \varepsilon(z_0 + \frac{2}{3}\lambda) \right]$$

Puesto que λ es, en condiciones habituales, mucho más pequeño que las dimensiones del recipiente en el cual tiene lugar el transporte, podemos suponer una variación lineal de la ε en las cercanías de z_0 , con lo que

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

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

Y sustituyendo en la expresión del flujo por unidad de área y tiempo:

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

Para poder comparar esta expresión con la ley de Fourier hemos de introducir el gradiente de temperaturas en lugar del de energías cinéticas. Teniendo en cuenta que en un gas de esferas rígidas toda la energía interna es energía cinética, podremos escribir la energía cinética molecular en función de la

energía interna molar $\varepsilon = \frac{U_m}{N_A}$, quedando:

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

Y sustituyendo esta relación entre gradientes, la densidad de flujo de calor queda:

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

donde ρ es la densidad expresada como moléculas por unidad de volumen y se ha eliminado el subíndice que indica donde se obtiene el gradiente ya que en estado estacionario éste es constante. Comparando esta expresión con la ley de Fourier tendríamos para el coeficiente de conductividad térmica:

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

Un desarrollo más riguroso, en el que no se supone que todas las moléculas se mueven con velocidad media sino siguiendo la distribución de Maxwell-Boltzmann, conduce a una expresión similar excepto por el factor numérico:

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

Si sustituimos en esta última expresión los valores obtenidos en el tema anterior para el recorrido libre medio y la velocidad media podemos obtener valores de κ a condición de conocer el diámetro molecular:

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

El acuerdo con los valores experimentales resulta ser muy bueno, tal y como refleja la siguiente tabla de cocientes entre valor predicho y experimental.

Gas (0°C)	He	Ne	Ar	N ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	n-C ₄ H ₁₀
$\kappa_{\text{teor}}/\kappa_{\text{exp}}$	1.05	0.99	0.99	1.01	0.96	0.93	0.97	0.94

Además, la fórmula anterior predice correctamente la dependencia con la temperatura y la presión. Efectivamente, para un gas encerrado en un recipiente de volumen constante:

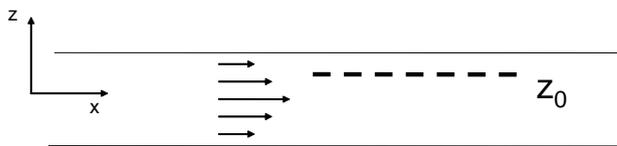
$$\kappa = \kappa(T^{1/2}, P^0)$$

La teoría cinética de gases predice una conductividad térmica independiente de la presión y que aumenta con la temperatura, tal y como se observa experimentalmente para un amplio rango de condiciones. El hecho de que κ sea independiente de la presión se debe a un doble efecto. Al aumentar la presión, aumenta el número de moléculas pero también disminuye el recorrido libre medio por lo que aunque aumenta el número de transportadores de energía cinética, disminuye la eficacia de los mismos. Como dijimos anteriormente esta predicción es válida si las condiciones son tales que el recorrido libre medio (λ) es mucho mayor que el diámetro molecular (d) pero mucho menor que las dimensiones del recipiente (L) que contienen al gas. Si $\lambda \sim L$, la transferencia tiene lugar por paso directo de las moléculas de un depósito a otro, por lo que el flujo no dependerá del recorrido libre medio y variará linealmente con la presión. En estas condiciones la ley de Fourier no es

aplicable. A presiones muy altas ($\lambda \sim d$) las fuerzas intermoleculares jugarán un papel decisivo.

3.2. Viscosidad

Vamos a considerar el transporte de cantidad de movimiento a lo largo del eje z para un fluido que se desplaza a lo largo del eje x . El flujo neto de cantidad de movimiento a través de un plano situado en z_0 se deberá a la diferencia entre la cantidad de movimiento de aquellas moléculas que llegan a ese plano desde capas de fluido más rápidas y las que llegan desde capas de fluido más lentas. Como en el ejemplo anterior consideraremos que no hay diferencias de densidad en el interior del fluido por lo que el número de moléculas que llegan al plano atravesándolo hacia arriba o hacia abajo es el mismo:



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

El número de moléculas que llegan por unidad de área y tiempo es:

$$dN = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N}{V}$$

y la cantidad de movimiento supondremos que es la característica del plano donde tuvo lugar la última colisión antes de llegar a z_0 , es decir de $z_0 \pm 2/3\lambda$:

$$p_{\uparrow} = m v_x \left(z_0 - \frac{2}{3} \lambda \right) = m \left[v_{x0} - \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_0 \right]$$

$$p_{\downarrow} = m v_x \left(z_0 + \frac{2}{3} \lambda \right) = m \left[v_{x0} + \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_0 \right]$$

por lo que sustituyendo en la expresión de la densidad de flujo neto:

$$\begin{aligned} J_z &= \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle m \left[v_{x0} - \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_0 - v_{x0} - \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_0 \right] = \\ &= -\frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{3} \frac{M}{N_A} \rho \langle v \rangle \lambda \frac{\partial v_x}{\partial z} \end{aligned}$$

Donde se ha eliminado el subíndice que indica dónde se evalúa el gradiente de velocidad suponiendo que es constante. Si comparamos esta última expresión con la ley de Newton de la viscosidad obtenemos una expresión para el coeficiente de viscosidad en función de las propiedades moleculares del gas:

$$\left. \begin{aligned} J_z &= -\frac{1}{3} \rho \frac{M}{N_A} \langle v \rangle \lambda \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ J_z &= -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad \eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{M}{N_A}$$

Al igual que en el caso de la conductividad térmica, un tratamiento riguroso basado en la teoría cinética de gases muestra que el coeficiente numérico obtenido en la expresión anterior es incorrecto, obteniéndose una expresión muy similar:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{M}{N_A}$$

Sustituyendo en esta expresión los valores de la velocidad media, del recorrido libre medio y de la densidad, se obtiene una ecuación que permite calcular la viscosidad de un gas a partir de su masa molecular y del diámetro molecular:

$$\eta = \frac{5\pi PM}{32 RT} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \frac{RT}{PN_A} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A d^2}$$

La teoría cinética de gases predice un aumento de la viscosidad con la temperatura mientras que es independiente de la presión ($\eta = \eta(T^{1/2}, P^0)$). Un aumento de la presión se traduce en una mayor densidad de moléculas y por tanto un mayor número de transportadores de cantidad de movimiento. Sin embargo, también se reduce el recorrido libre medio, con lo que estos transportadores son menos eficaces. Estas predicciones mantienen su validez mientras estamos en condiciones experimentales tales que el recorrido libre medio sea mucho mayor que el diámetro molecular pero mucho menor que las dimensiones del recipiente (aproximadamente, a temperatura ambiente, entre 10^{-3} hasta 10^2 atm).

3.3. Coeficiente de difusión

El flujo es ahora de materia, en lugar de energía o momento. El número de moles de j que atraviesan una superficie por unidad de tiempo y unidad de área

o flujo de j vendrá dado por la diferencia entre el número de moles que llegan por unidad de área y tiempo en una dirección y en otra. Este número es diferente pues la concentración del compuesto j es diferente de un lado y de otro del plano considerado:

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

El número de moléculas que llegan al plano en una y otra dirección es diferente porque hay un gradiente de concentración del compuesto j a lo largo del eje z . El número de moléculas que llegan dependerá de la concentración que exista de ese compuesto en el lugar desde donde proceden, es decir, en $z_0 \pm 2/3\lambda$

$$\begin{aligned} dN_{\uparrow} &= Z_p(z_0 - 2/3\lambda) = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N(z_0 - 2/3\lambda)}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A c_j(z_0 - 2/3\lambda) = \\ &= \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A \left[c_{j0} - 2/3\lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial x} \right)_0 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dN_{\downarrow} &= Z_p(z_0 + 2/3\lambda) = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N(z_0 + 2/3\lambda)}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A c_j(z_0 + 2/3\lambda) = \\ &= \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A \left[c_{j0} + 2/3\lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial x} \right)_0 \right] \end{aligned}$$

y sustituyendo en la expresión de la densidad de flujo neto en el plano z_0 queda:

$$\begin{aligned} J_z &= \frac{1}{N_A} \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A \left[c_{j0} + 2/3\lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial x} \right)_0 \right] - \frac{1}{N_A} \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A \left[c_{j0} - 2/3\lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial x} \right)_0 \right] = \\ &= -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \frac{dc_j}{dz} \end{aligned}$$

donde el subíndice que indica que el gradiente se calcula en z_0 se ha eliminado suponiendo que éste es constante. Comparando con la ley de Fick, $J = -D \frac{dc}{dz}$

encontramos una expresión para el coeficiente de difusión

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$$

Un tratamiento riguroso donde no se supone que todas las moléculas se mueven a la velocidad media conduce a:

$$D = \frac{3\pi}{16} \lambda \langle v \rangle$$

A diferencia de los casos anteriores el coeficiente de difusión no depende de la densidad, sino sólo del recorrido libre medio y de la velocidad media. Si sustituimos las expresiones de éstos en la ecuación anterior se obtiene, para un gas puro:

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

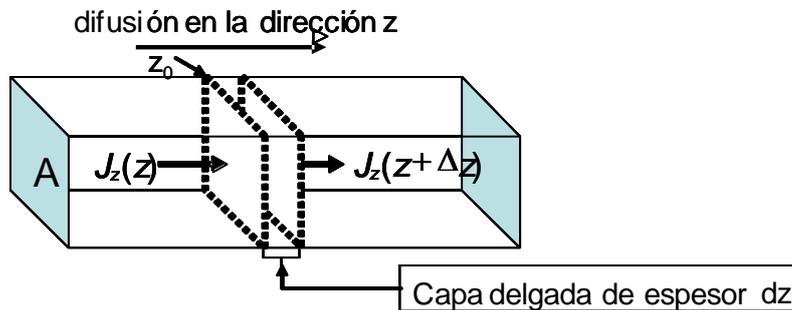
En este caso la teoría cinética de gases predice una dependencia distinta del coeficiente de transporte con la presión y la temperatura ($D = D(T^{3/2}, P^{-1})$), dependencia que está de acuerdo con la observación experimental. Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad media, y aumenta λ por lo que la difusión es más rápida, mientras que al aumentar la presión, disminuye λ y se ralentiza.

4. Segunda ley de Fick

Hasta ahora no hemos tenido en cuenta la variación de las propiedades con el tiempo, sólo con la posición. En un estado no estacionario deberemos considerar también la variación con el tiempo. Vamos a estudiar el caso de la difusión, aunque los argumentos empleados pueden aplicarse a otras propiedades.

En el caso de la difusión es muy habitual encontrarse con estados no estacionarios en los que la concentración cambie con la posición y con el tiempo. Imaginemos por ejemplo el caso de la difusión de un soluto (n moles) desde el fondo de un vaso (de volumen V). La concentración de soluto variará con la posición (lo lejos que estemos del fondo del vaso) y del tiempo (cuando haya pasado un tiempo infinito se alcanzará una disolución homogénea de concentración n/V). Veamos el cálculo de la concentración como función de la posición y del tiempo $C(r,t)$. Para ello consideramos cómo cambia la

concentración en una capa perpendicular a la dirección de difusión (z) situada en z_0 de área A y espesor Δz :



El número de moles de la sustancia que se difunde, que entran por z_0 por unidad de tiempo se puede expresar como densidad de flujo por el área:
 $J_z(z_0) \cdot A$

El número de moles de la sustancia que se difunde, que abandonan la capa por $z_0 + \Delta z$ por unidad de tiempo sería: $J_z(z_0 + \Delta z) \cdot A$

Por tanto la variación en el número de moles de la sustancia que se difunde por unidad de tiempo en la capa considerada es :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = A J_z(z_0) - A J_z(z_0 + \Delta z) = A [J_z(z_0) - J_z(z_0 + \Delta z)]$$

Dividiendo ambos lados de la expresión por el volumen de la capa $V = A \cdot \Delta z$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J_z(z_0) - J_z(z_0 + \Delta z)}{\Delta z}$$

En el límite cuando Δz tiende a cero (dz), la parte derecha se convierte en la definición de derivada (cambiada de signo):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J_z(z_0) - J_z(z_0 + dz)}{dz} = - \frac{\partial J_z}{\partial z}$$

Esta es una *ecuación de continuidad* ya que equivale a decir que la velocidad de cambio en la concentración es la diferencia entre lo que entra y lo que sale. En Física es posible encontrar ecuaciones de continuidad para toda propiedad que se conserve (como en este caso pasa con la masa). Si sustituimos la densidad de flujo por el valor dado por la primera ley de Fick nos quedaría:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left[-D \frac{\partial c}{\partial z} \right]$$

Si suponemos que el coeficiente de difusión no depende de la composición y por tanto de la posición podemos sacarlo de la derivada, quedando entonces:

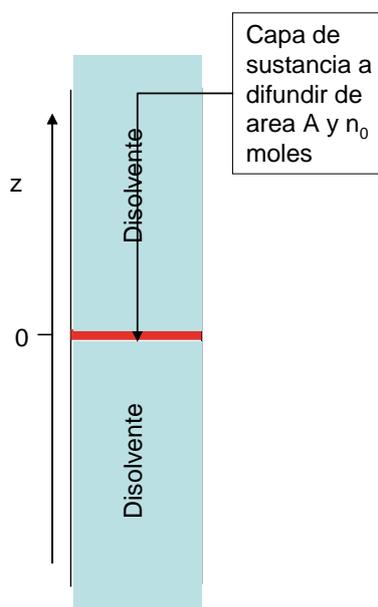
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

Esta es la segunda ley de Fick y nos indica que la velocidad de variación de la concentración es proporcional a la segunda derivada espacial de la misma. En un caso como el que hemos planteado, con área constante, un gradiente de la concentración constante (variación lineal de la concentración con z) supondrá una derivada segunda nula y por lo tanto que la concentración no cambie con el tiempo. Se alcanza entonces el estado estacionario.

Soluciones de la Ecuación de Difusión

La ecuación de difusión es una ecuación diferencial de segundo orden respecto al espacio y de primer orden respecto al tiempo. Para resolverla se debe especificar dos condiciones límite o de contorno para la dependencia espacial y una respecto al tiempo. La solución de la ecuación diferencial puede ser muy compleja, por lo que simplemente presentaremos la función concentración obtenida para distintas situaciones:

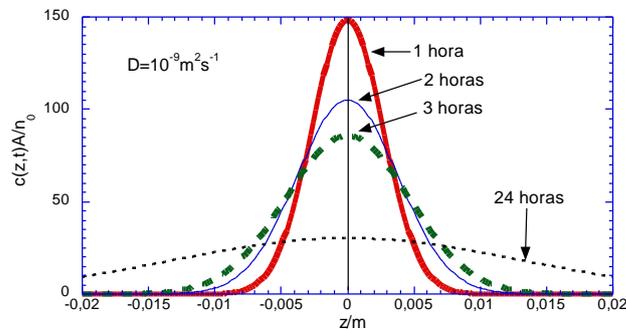
1) difusión de una sustancia desde una capa situada entre dos volúmenes iguales (de disolvente puro, en el caso de una disolución).



Si el número de moles de la sustancia que se difunde es n_0 y el área a través de la que tiene lugar la difusión es A la resolución de la ecuación de difusión nos proporciona la siguiente expresión para la concentración en función de la coordenada z que toma valores entre menos y más infinito) y del tiempo:

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

La representación de la concentración en función de z , para un determinado valor del coeficiente de difusión característico del estado líquido, para distintos tiempos transcurridos desde el momento en que comienza la difusión ($t=0$) se da en la siguiente figura. La concentración tiene forma de gaussiana, centrada en $z=0$ (lugar desde donde se inicia la difusión) y se ensancha a medida que transcurre el tiempo. A $t=\infty$ se alcanzaría una concentración uniforme característica del equilibrio.



A partir de la solución podemos calcular la probabilidad de encontrar un mol de soluto entre un valor de z y $z+dz$ en un instante t dado. Si tratamos esta magnitud como una variable continua tendremos un diferencial de probabilidad:

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

El número de moles lo podemos calcular como concentración por volumen y el volumen será igual al área por el espesor ($A \cdot dz$):

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

Sustituyendo la solución encontrada para la concentración la probabilidad o fracción de moles que se encontrará entre z y $z+dz$ en un instante t será:

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

y como la probabilidad se puede escribir como el producto de la una función de distribución por la longitud del intervalo ($dp(z,t)=f(z,t)dz$) la función de distribución será:

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

A partir de esta función de distribución podemos calcular propiedades promedio relacionadas con la difusión de las moléculas consideradas, tales como la posición promedio de las moléculas que se difunden ($\langle z \rangle$) o la distancia promedio recorrida ($\langle z^2 \rangle^{1/2}$). Así, para la posición promedio de las moléculas de soluto tendríamos:

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

El valor medio es cero, tal y como podía deducirse ya de la forma de la función concentración (gaussiana centrada en cero). El mismo número de moléculas se difunden hacia valores positivos de z que hacia valores negativos. Evidentemente esto no quiere decir que las moléculas del soluto no se desplacen. Si calculamos la distancia recorrida a lo largo del eje z :

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

Y la raíz cuadrada de la distancia cuadrática media

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

Esta expresión no es propia sólo de este sistema en particular sino que, como veremos, es un resultado general de la difusión que se conoce como ley de

difusión de Einstein. Así la distancia promedio viajada por una molécula que se difunde en la dirección z en 60 segundos será

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

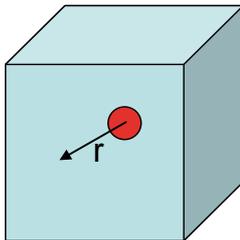
La difusión es pues un proceso muy lento, motivo por el cual son necesarios los movimientos de convección (agitación) para homogeneizar mezclas.

Si la capa de soluto que se difunde estuviera en el fondo de un vaso la difusión tendría lugar sólo para valores positivos de z. En este caso la solución de la ecuación de difusión sería prácticamente idéntica excepto por un factor 2 respecto a la solución anterior.

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

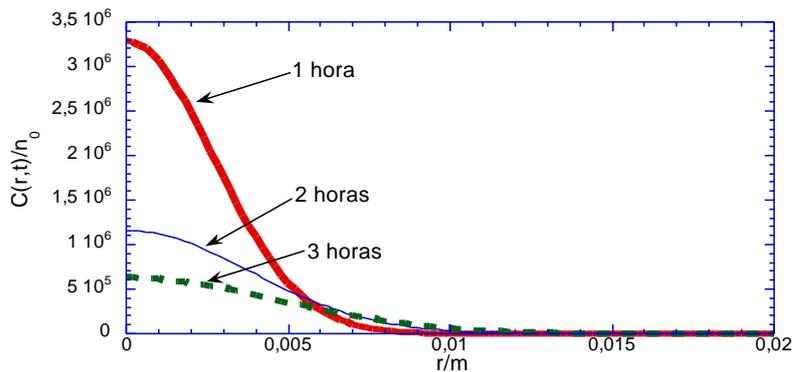
La representación sería lógicamente igual que en el caso anterior, excepto por el hecho de que sólo tendríamos una semigaussiana (la mitad correspondiente a los valores positivos de z). Evidentemente, en este caso $\langle z(t) \rangle$ no sería cero, excepto cuando $t=0$.

2) Difusión homogénea de una sustancia desde un punto. En este caso la concentración dependerá del tiempo y de la distancia (r) al punto desde donde se produce la difusión. Es decir, se trata de un problema de simetría esférica:



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

La siguiente figura representa la función concentración con la distancia para distintos tiempos transcurridos desde el inicio de la difusión. La forma corresponde con la de una semigaussiana (los valores negativos de r no están permitidos).



La probabilidad de encontrar un mol del soluto a una distancia comprendida entre $r-r+dr$ del punto de origen de la difusión la podemos calcular a partir de la expresión de la concentración, teniendo en cuenta que el diferencial de volumen comprendido entre r y $r+dr$ es $4\pi r^2 dr$:

$$\frac{dn(r,t)}{n_0} = \frac{c(r,t)dV}{n_0} = \frac{c(r,t)4\pi r^2 dr}{n_0}$$

Teniendo en cuenta la definición de densidad de probabilidad ($f(r,t)=dp_r/dr$) tendríamos:

$$f(r,t) = \frac{4\pi r^2 c(r,t)}{n_0} = \frac{4r^2}{2\pi^{1/2}(Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

Con esta función de distribución podemos calcular cuál es la distancia cuadrática media recorrida por las moléculas de soluto en función del tiempo:

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

y por lo tanto:

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

que es la expresión de la ley de difusión de Einstein para un sistema que se difunde en las tres direcciones por igual. Este resultado podía haberse obtenido simplemente como una extensión de la ley de difusión para un sistema que se difunde en una única dimensión. Efectivamente, podríamos haber escrito:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 2Dt + 2Dt + 2Dt = 6Dt$$

5. Difusión en líquidos

El tratamiento realizado de la difusión es válido tanto en fase líquida, sólida o gaseosa, siempre que el transporte se produzca como consecuencia del movimiento al azar de las moléculas y no por convección. La única diferencia entre un medio y otro quedaría reflejado en el valor del coeficiente de difusión.

El caso de los líquidos es bastante peculiar ya que presenta movimiento molecular libre (a diferencia de lo sólidos) pero en un entorno con alta densidad (a diferencia de los gases) y por tanto donde las colisiones son muy frecuentes. En el caso de los líquidos la difusión debida al movimiento al azar de las moléculas origina el conocido movimiento Browniano (Observado por Robert Brown en 1827 examinando suspensiones acuosas de polen mediante microscopio). La descripción teórica del movimiento Browniano fue dada independientemente por Einstein (1905), Smoluchowski (1906) y Langevin (1908) que realizó un tratamiento estadístico de las ecuaciones de movimiento de la partícula. Presentamos aquí el tratamiento de Langevin que se considera de una partícula Browniana que se mueve en el seno de un fluido es frenada debido a la fricción, que es el efecto neto de las numerosas colisiones que sufre la partícula con las moléculas del fluido. Esta fuerza tiene dos componentes:

- Una fuerza debida a la viscosidad del líquido y que es proporcional a la velocidad de la molécula

$$\vec{F} = -f\vec{v}$$

- Una fuerza fluctuante con el tiempo $\vec{F}(t)$ debida a las colisiones y que existe también cuando la molécula está parada. $\vec{F}(t)$ es la fuerza que representa las desviaciones del valor medio y en promedio es cero.

Teniendo en cuenta estas fuerzas, la ecuación de movimiento de la partícula Browniana, o ecuación de Langevin, en una dimensión (x) es:

$$m a_x = -f v_x + F_x(t) \quad \rightarrow \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = -f \frac{dx}{dt} + F_x(t)$$

Es posible demostrar que la solución de esta ecuación proporciona, para la distancia cuadrática media recorrida por la partícula browniana en su movimiento al azar:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{f} \left(t - \frac{m}{f} \left(1 - e^{-ft/m} \right) \right) \approx \frac{2kT}{f} t$$

(haciendo un desarrollo en serie de $e^{-ft/m}$ válido para tiempos finitos, $t \gg \tau$)

Si la partícula es esférica, la fuerza de fricción viene dada por la ley de Stokes $\vec{F} = -f\vec{v} = -6\pi\eta r_p \vec{v}$ siendo r_p el radio de la partícula y η la viscosidad del medio donde se desplaza. De esta forma la distancia cuadrática media recorrida será:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{6\pi\eta r_p} t$$

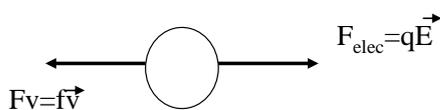
Esta relación fue obtenida también por Einstein en 1905 y su verificación experimental en 1908 se consideró como la prueba definitiva de la existencia de átomos y moléculas ya que explicaba el movimiento browniano. A partir de la relación obtenida por Einstein y la ley de difusión de Einstein es posible obtener el coeficiente de difusión de la partícula coloidal en función de la viscosidad de medio y el radio de la partícula:

$$\left. \begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{2kT}{6\pi\eta r_p} t \\ \langle x^2 \rangle &= 2Dt \end{aligned} \right\} D = \frac{kT}{6\pi\eta r_p} \text{ Ecuación de Stokes-Einstein (o, en general, } D = \frac{kT}{f} \text{)}$$

La ecuación de Langevin puede modificarse para describir el movimiento de partículas cargadas (como los iones) añadiendo la fuerza que actúa sobre la partícula debido a su carga q y la presencia de un campo eléctrico \vec{E}

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -f\vec{v} + \vec{F}(t) + q\vec{E}$$

Cuando se alcanza el estado estacionario, la fuerza de fricción promedio compensa la fuerza eléctrica, moviéndose entonces la partícula con velocidad constante



$$qE = fv$$

donde hemos tenido en cuenta que la fuerza aleatoria promedia a cero. Teniendo en cuenta que se define la movilidad (iónica) como la relación entre la velocidad y el campo $u = v/E$

$$u = \frac{qE}{fE} = \frac{q}{f}$$

y utilizando la relación de Einstein ($D=kT/f$)

$$u = \frac{qD}{kT}$$

Ecuación que se conoce como la relación de Einstein entre movilidad y difusión. Esta relación se utiliza para describir la movilidad de iones en disoluciones muy diluidas que permitan despreciar las fuerzas interiónicas. Teniendo en cuenta que la carga del ion puede escribirse como valencia por constante de Faraday (96485 C/mol) nos queda:

$$u_{iB}^{\infty} = \frac{|z_i|FD_B^{\infty}}{kT}$$

donde i indica el ion, B el disolvente y el superíndice el hecho de estar en el límite de dilución infinita. Utilizando la relación de Stokes entre coeficiente de difusión y viscosidad

$$u_{iB}^{\infty} = \frac{|z_i|F}{6\pi\eta_B r_i}$$

Donde r_i es el radio del ión solvatado.

Bibliografía

- J. Bertrán y J. Núñez (coords)
Química Física
Ariel, Barcelona 2002
- J. Aguilar
Curso de Termodinámica
Alambra, Madrid 1984
- P. Atkins
Química Física (6ª ed.)
Omega, Barcelona 1999
- M. Diaz Peña y A. Roig Muntaner
Química Física
Alhambra, Madrid 1972