Tema 4. Fenómenos de Transporte

Tema 3. Teoría Cinética de Gases

Bibliografía

- J. Bertrán y J. Núñez (coords)

  Química Física
- J. Aguilar

  Curso de Termodinámica
- P. Atkins

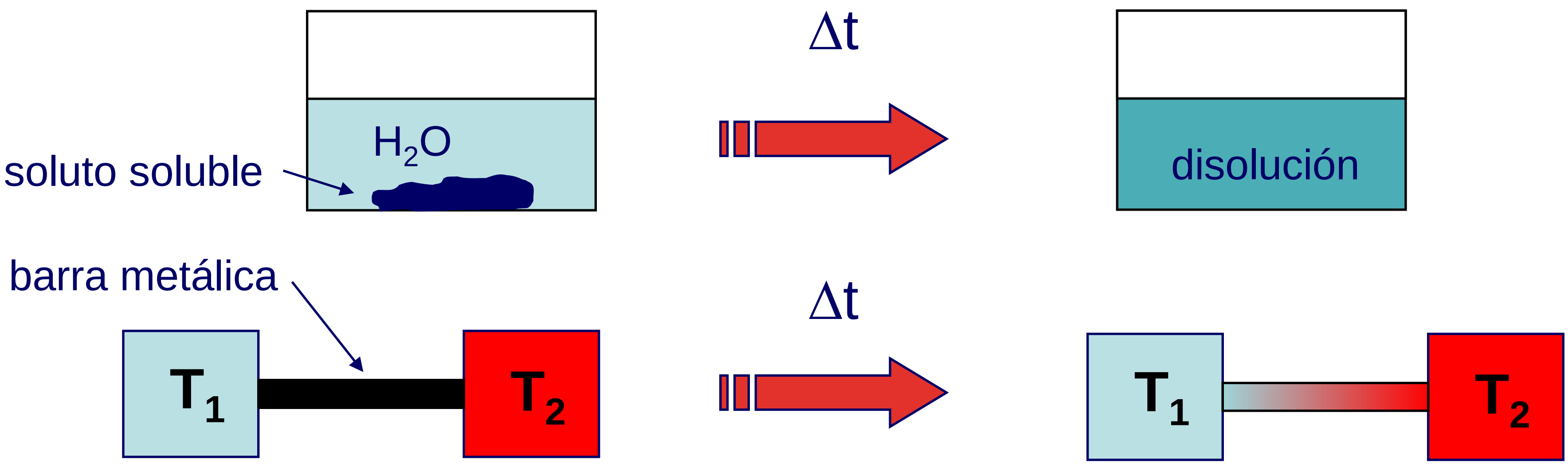
  Química Física (6ª ed.)
- M. Diaz Peña y A. Roig Muntaner

  Química Física

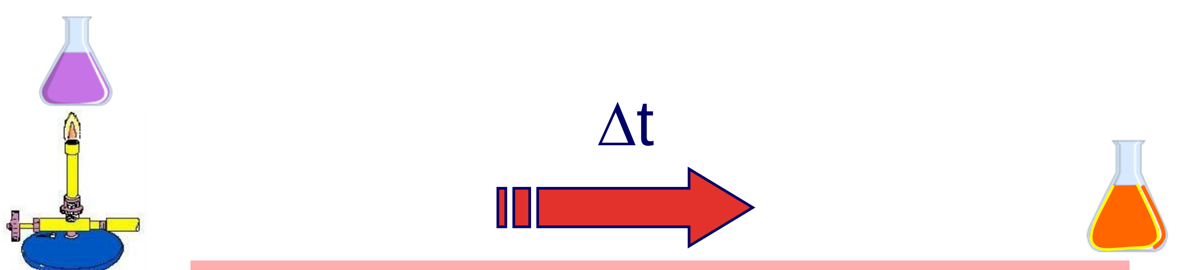
1. introducción

Objetivo:

sistemas fuera del equilibrio que evolucionan siguiendo procesos irreversibles



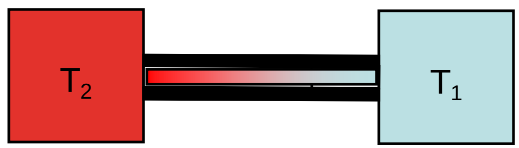
Transporte de materia y/o energía: cinética física



Reacción química: cinética química

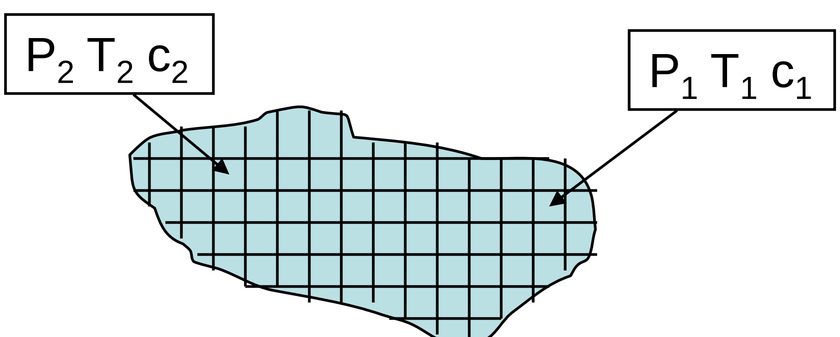
1. Introducción

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



Equilibrio
P=cte
T=cte
C_j=cte

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



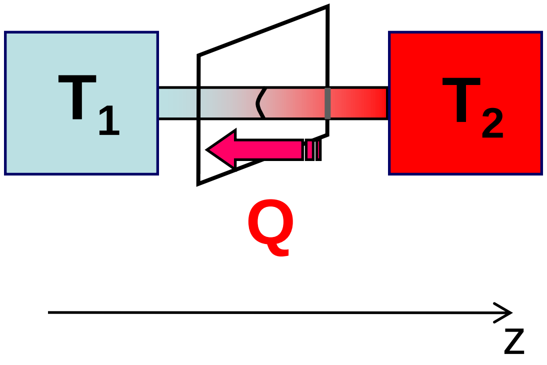
No equilibrio
$P=P(x,y,z,t)$
$T=T(x,y,z,t)$
$c_j=c_j(x,y,z,t)$

1. introducción

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

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**
(perpendicular a la dirección del flujo)

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

variable termodinámica asociada

sentido del transporte

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

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

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

ejemplo: **Ley de Ohm**

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

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

$$\text{flujo} = \frac{q}{t} = I = \text{intensidad}$$

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

$$I = J \cdot A = -\sigma\frac{V_2 - V_1}{l}A = \frac{1}{R} \cdot \Delta V$$

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

1. introducción

Magnitud transportada

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

Causa del transporte

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

Facilidad con que se da el transporte.

Sentido del transporte

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

1. Introducción

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)

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

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

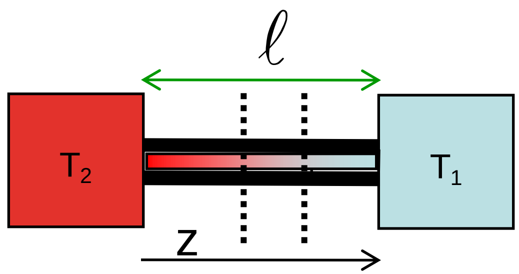
<u>Equilibrio</u>
P=cte
T=cte
C_j=cte

1. Introducción

Situaciones límite:

2) Flujo constante

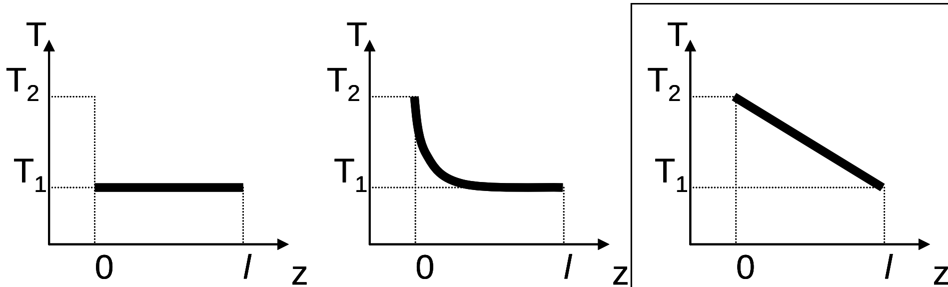
$$j = J_z \cdot A = -\left[L \frac{dY}{dz} \right] A = cte$$



Q entra = Q sale (en un Δt)

T=T(x,y,z)
$T \neq T(t)$

Estado Estacionario
P=P(x,y,z)
T=T(x,y,z)
$c_j = c_j(x,y,z)$



t=0 t=pequeño t=grande

Estado estacionario

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

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

2. Leyes Fenomenológicas

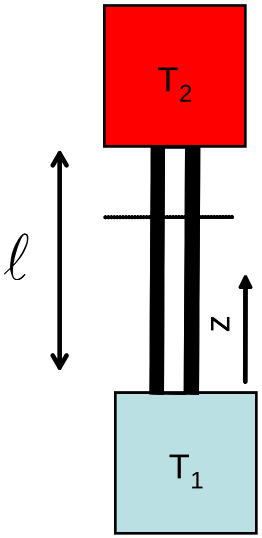
$$\boxed{\vec{J} = -L\vec{\nabla}Y}$$

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

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

2. Leyes Fenomenológicas

• Conductividad Térmica



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

Ley de Fourier (1-D)

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

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

Ley de Fourier (3-D)

Validez de la ley de Fourier

• El sistema tiene que ser isótropo.

La conductividad es la misma en cualquier dirección.

• El sistema no está muy lejos del equilibrio.

∇T es pequeño.

• Válida para transporte por conducción, no por radiación o convención

2. Leyes Fenomenológicas

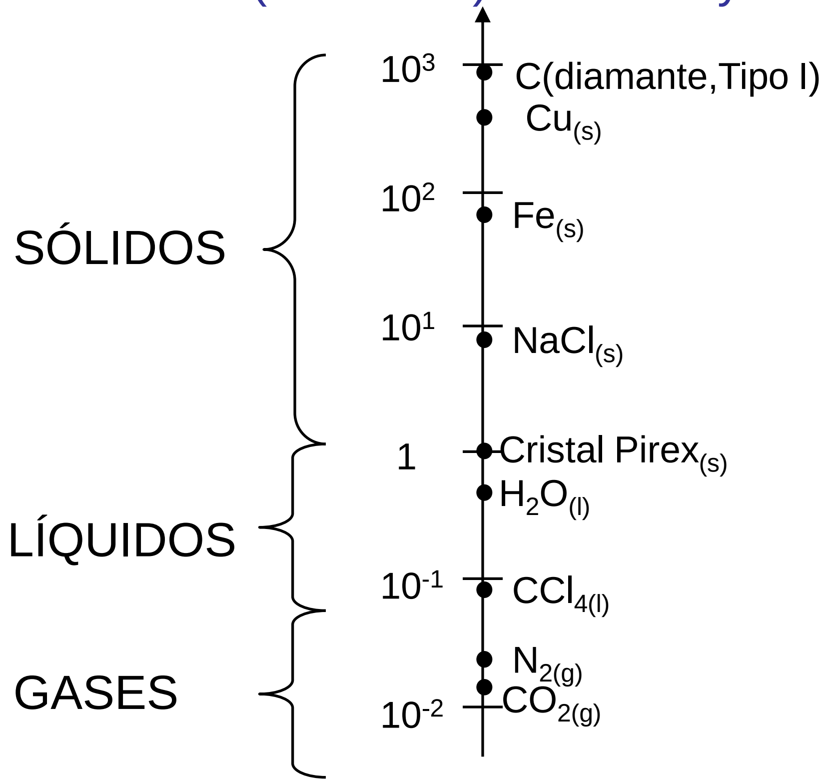
- **Conductividad Térmica**

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

κ es el coeficiente de conductividad térmica

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

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



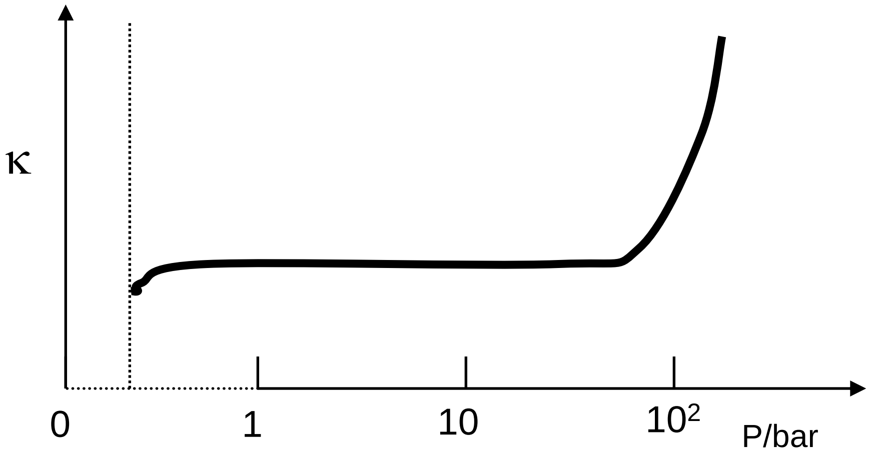
2. Leyes Fenomenológicas

- **Conductividad Térmica**

κ es el coeficiente de conductividad térmica

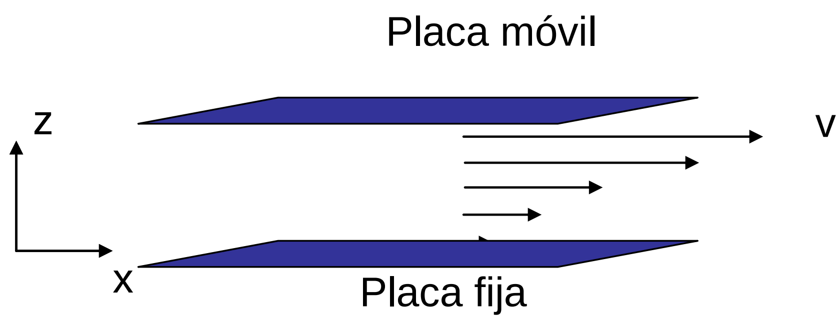
$\kappa=\kappa$(T,P,composición o características del material)

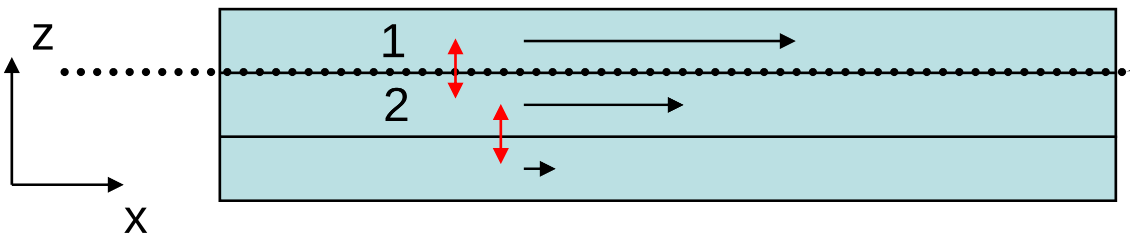
Gases : $T\uparrow \;\Rightarrow\; \kappa\uparrow$

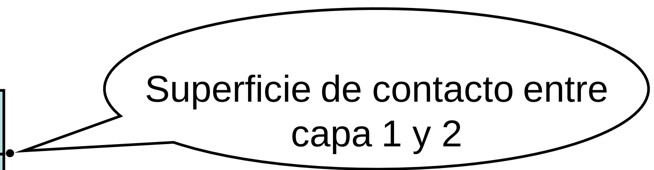


2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**







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

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

Ley de Newton de la viscosidad

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

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

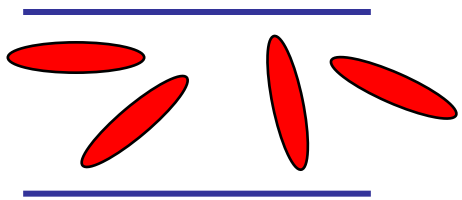
2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

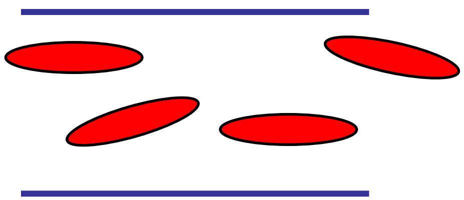
$$\boxed{\frac{1}{A}\frac{dp_x}{dt} = -\eta\frac{dv_x}{dz}}$$

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)



v bajas



v altas

2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

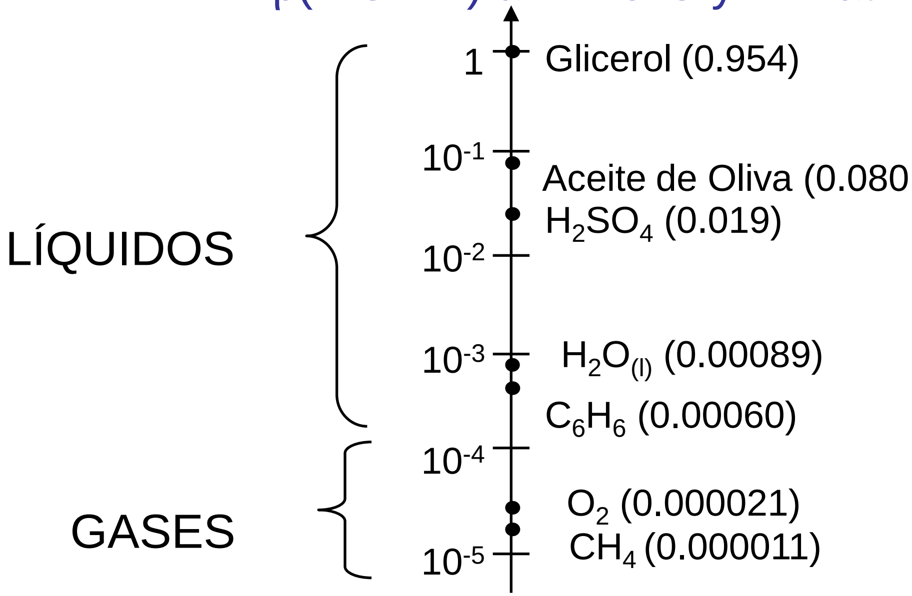
$$\frac{1}{A}\frac{dp_x}{dt} = -\eta \frac{dv_x}{dz}$$

η Coeficiente de viscosidad

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

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

η/(N s m^{-2}) a T=25ºC y P=1atm



2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

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

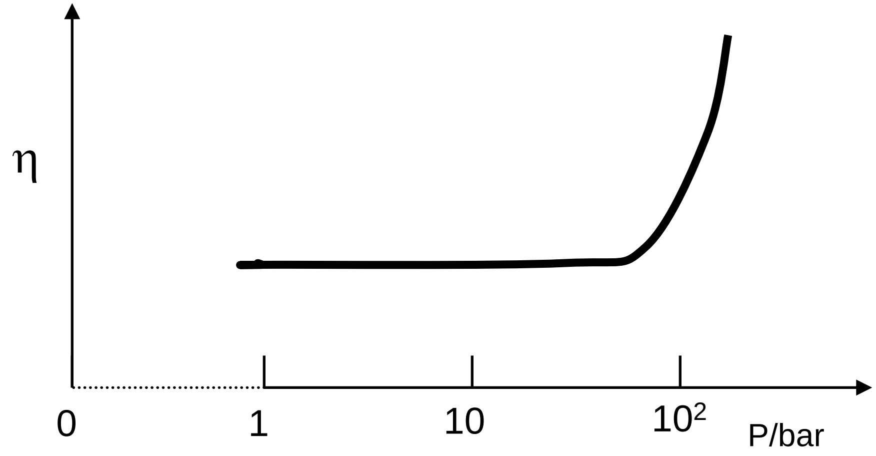
η Coeficiente de viscosidad

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

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

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

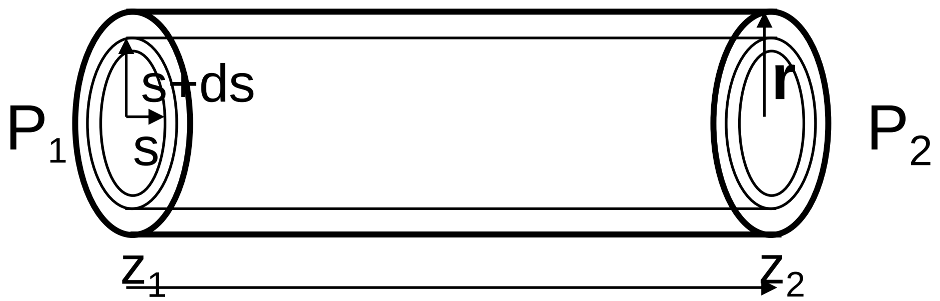
Gases:



2. Leyes Fenomenológicas

- **Viscosidad**

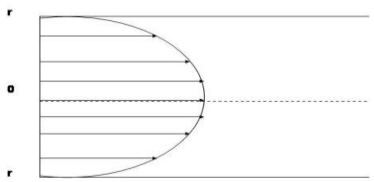
Ley de Poiseuille



Ecuación de movimiento para cada capa

$$\boxed{F_{hidrostaticas} + F_{rozamiento} = 0}$$

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



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

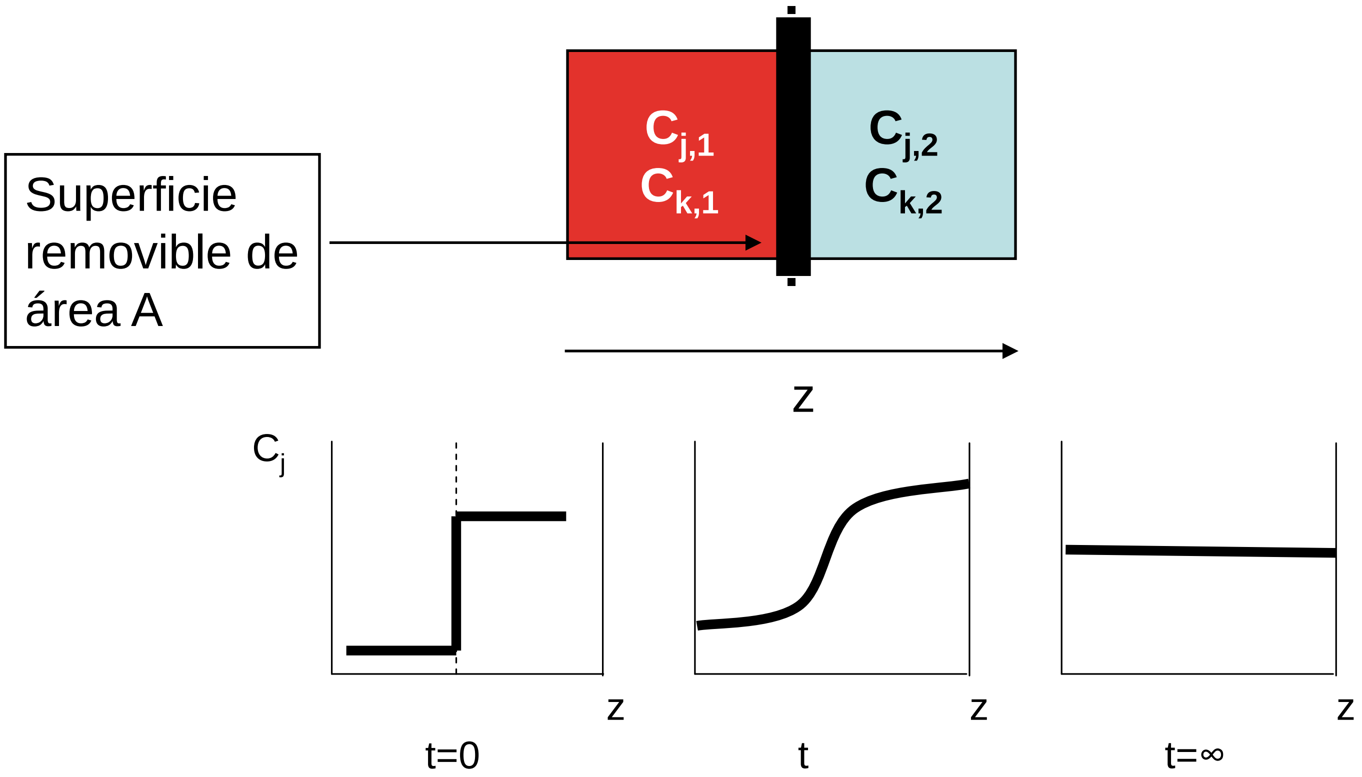
Si hay una diferencia de presión ΔP en una conducción de longitud ℓ

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

(líquidos)

2. Leyes Fenomenológicas

- **Difusión**



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

Primera ley de Fick (1-D)

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

Primera ley de Fick (3-D)

2. Leyes Fenomenológicas

- **Difusión**

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

D Coeficiente de difusión

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

En general $D_{j,k} \neq D_{k,j}$

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

Gases

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

Líquidos

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

Sólido

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

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

2. Leyes Fenomenológicas

- **Difusión**

D Coeficiente de difusión

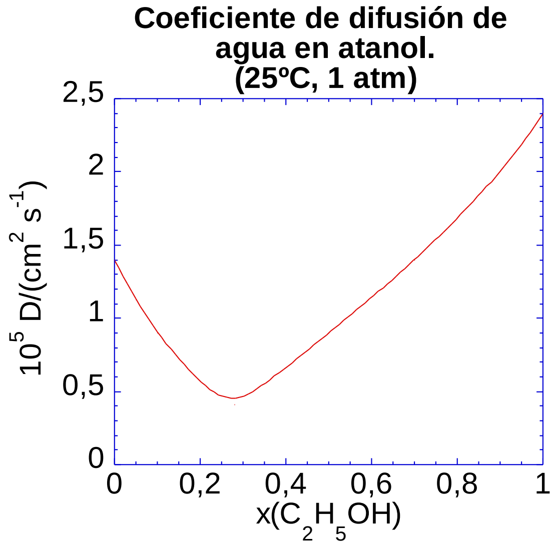
$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dz}$$

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

- Dependencia con la composición

En gases varia ligeramente.

En líquidos y sólidos varía fuertemente.



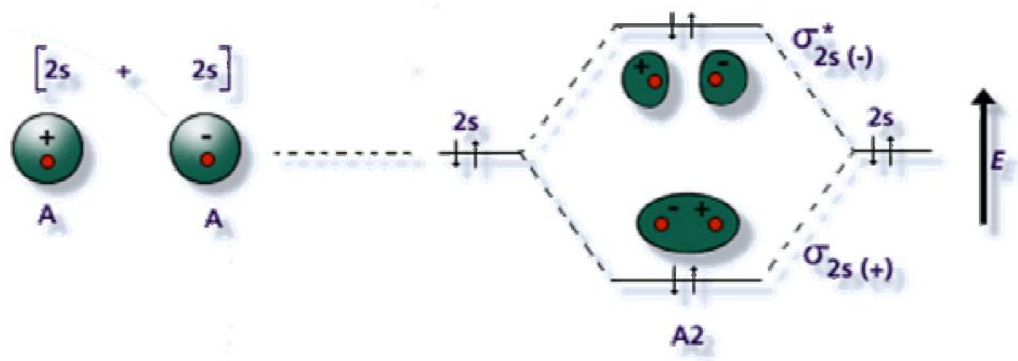
- Dependencia con T

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

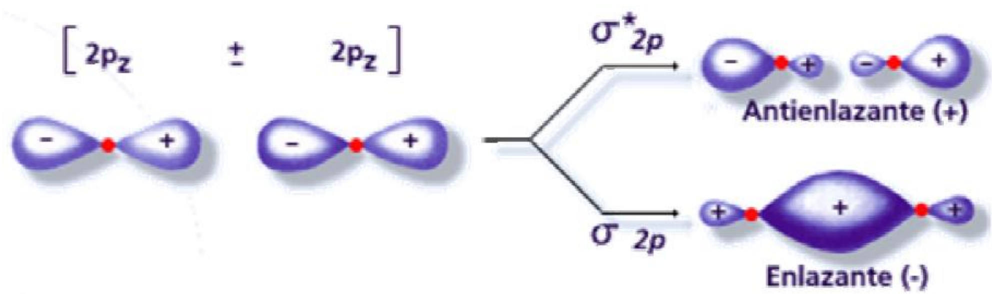
- Dependencia con P

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

Enlace Covalente



Formación de los OM en la molécula de hidrógeno



Formación de los OM en la molécula de flúor

3. FT en Gas Esferas Rígidas

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

Se hace uso de la Teoría Cinética de Gases

- Tratamiento riguroso.

  - Las ecuaciones fueron obtenidas por Maxwell y Boltzman entre 1860-1870.

  - Las resuelven en 1917 Chapman-Enskog.

  - Es un tratamiento complejo física y matemáticamente.

- Tratamiento sencillo.

  - Resultados cualitativamente correctos.

  - Resultados cuantitativamente incorrectos.

3. FT en Gas Esferas Rígidas

Aproximaciones:

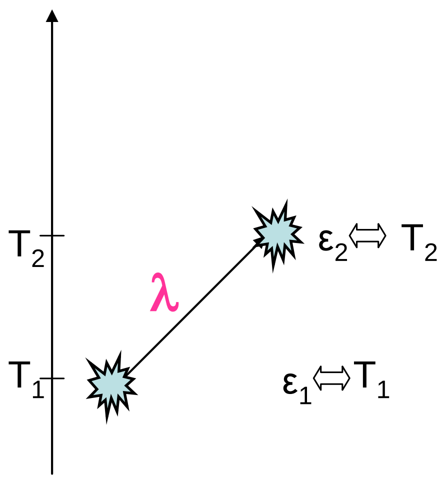
1. Las moléculas son esferas rígidas con diámetro d.

2. La velocidad de las moléculas será igual a la velocidad promedio.

   $v_i = \langle v \rangle$

3. La distancia que recorre una molécula entre dos colisiones seguidas es el recorrido libre medio λ.

4. En cada colisión se ajustan las propiedades molecular al valor promedio correspondiente a esa posición.

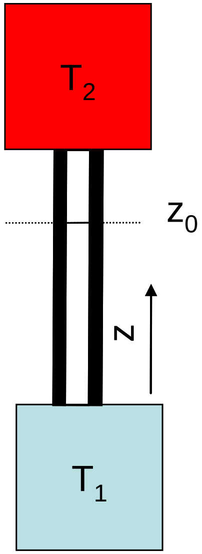


$$v_2 = \left(\frac{8kT_2}{\pi m}\right)$$

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica

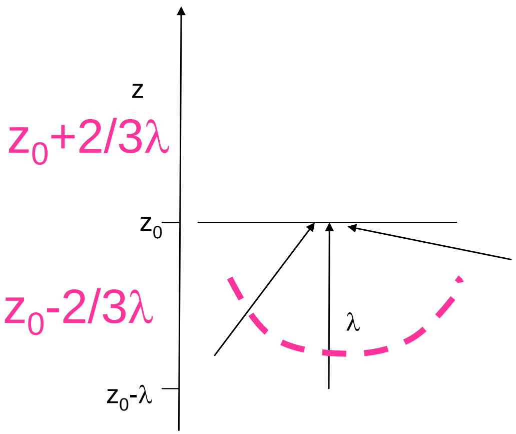


$$J_z = J_\uparrow - J_\downarrow = \varepsilon_\uparrow dN_\uparrow - \varepsilon_\downarrow dN_\downarrow$$

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

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

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

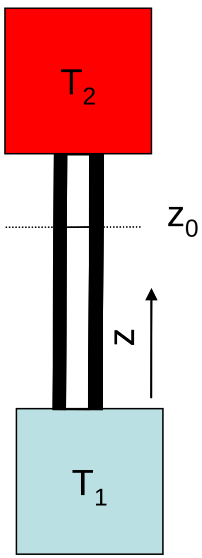


$$J_z = \frac{1}{4}\frac{N}{V} < v > [\varepsilon_\uparrow - \varepsilon_\downarrow] = \frac{1}{4}\frac{N}{V} < v > \left[\varepsilon_0 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_0 {}^2\!/_3\lambda - \left(\varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_0 {}^2\!/_3\lambda\right)\right]$$

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica



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

?

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

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

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.1. Conductividad Térmica

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

Versión aproximada TCG

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

Versión rigurosa TCG

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

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2}\frac{kT}{P}$$

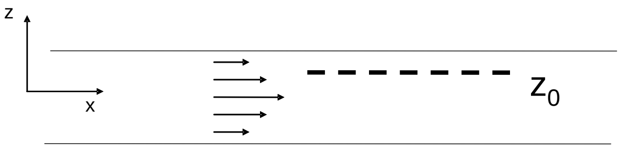
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

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

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.2. Viscosidad



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

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

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

Versión aproximada TCG

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

Versión rigurosa TCG

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

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2}\frac{kT}{P}$$

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

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

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

3. FT en Gas Esferas Rígidas

3.3. Difusión

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

$$dN_\downarrow = Z_p\left(z_0 + \tfrac{2}{3}\lambda\right) = \frac{1}{4} < v > N_A c_j\left(z_0 + \tfrac{2}{3}\lambda\right) = \frac{1}{4} < v > N_A\left[c_{j0} + \tfrac{2}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial x}\right)_0\right]$$

$$dN_\uparrow = Z_p\left(z_0 - \tfrac{2}{3}\lambda\right) = \frac{1}{4} < v > N_A c_j\left(z_0 - \tfrac{2}{3}\lambda\right) = \frac{1}{4} < v > N_A\left[c_{j0} - \tfrac{2}{3}\lambda\left(\frac{\partial c_j}{\partial x}\right)_0\right]$$

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

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

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2}\frac{kT}{P}$$

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

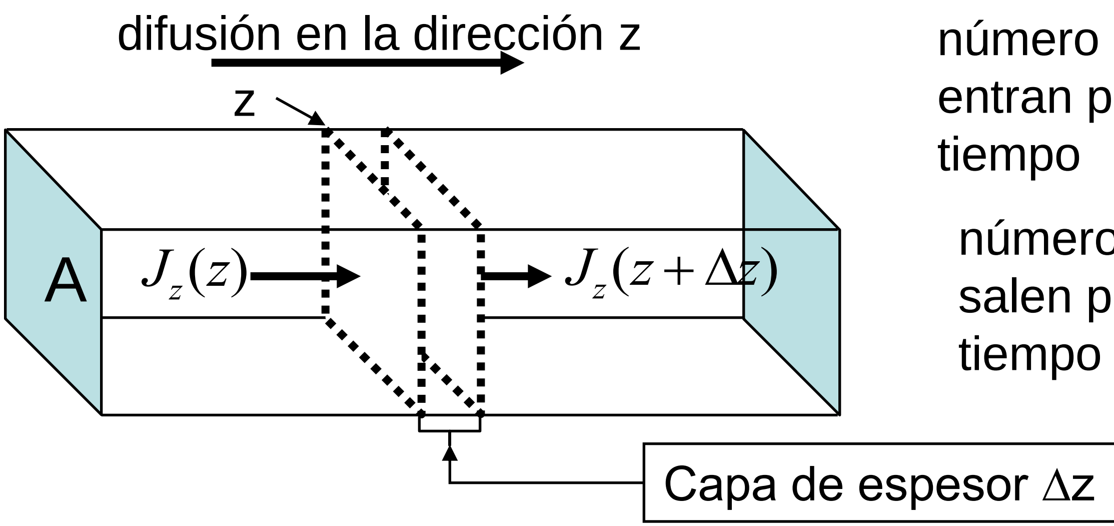
$$\boxed{D = \frac{3}{8d_1^2}\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2}\frac{kT}{P}}$$

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

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 } $A^*J_z(z)$

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

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

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

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

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

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

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

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

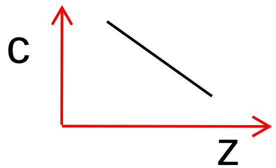
$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right)}$$

Ecuación de difusión o 2ª ley de Fick

• Si D≠f(c) y por tanto D ≠f(z).

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

En el ejemplo que analizamos si se alcanzase un perfil lineal de concentraciones:



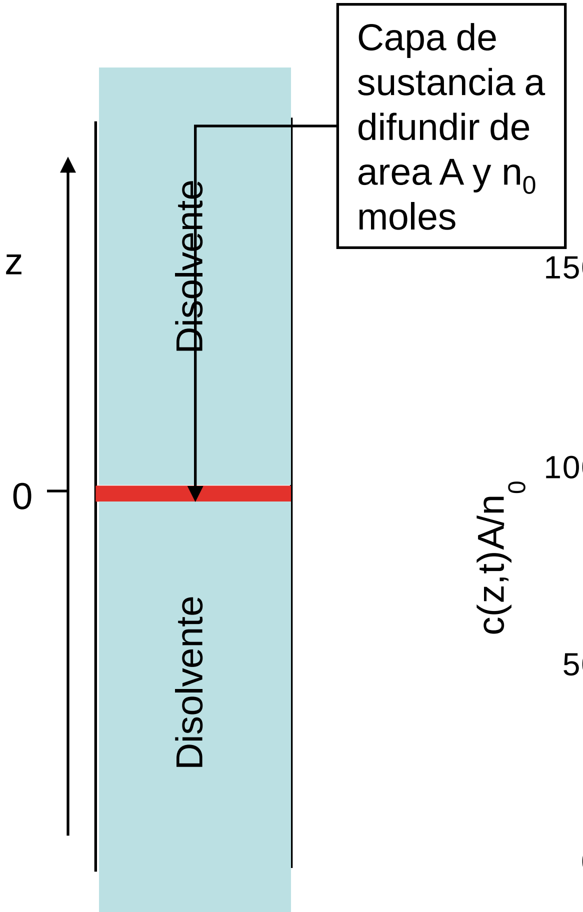
$$\frac{dc}{dz} = cte \Rightarrow \frac{d^2c}{dz^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$$

Estado estacionario

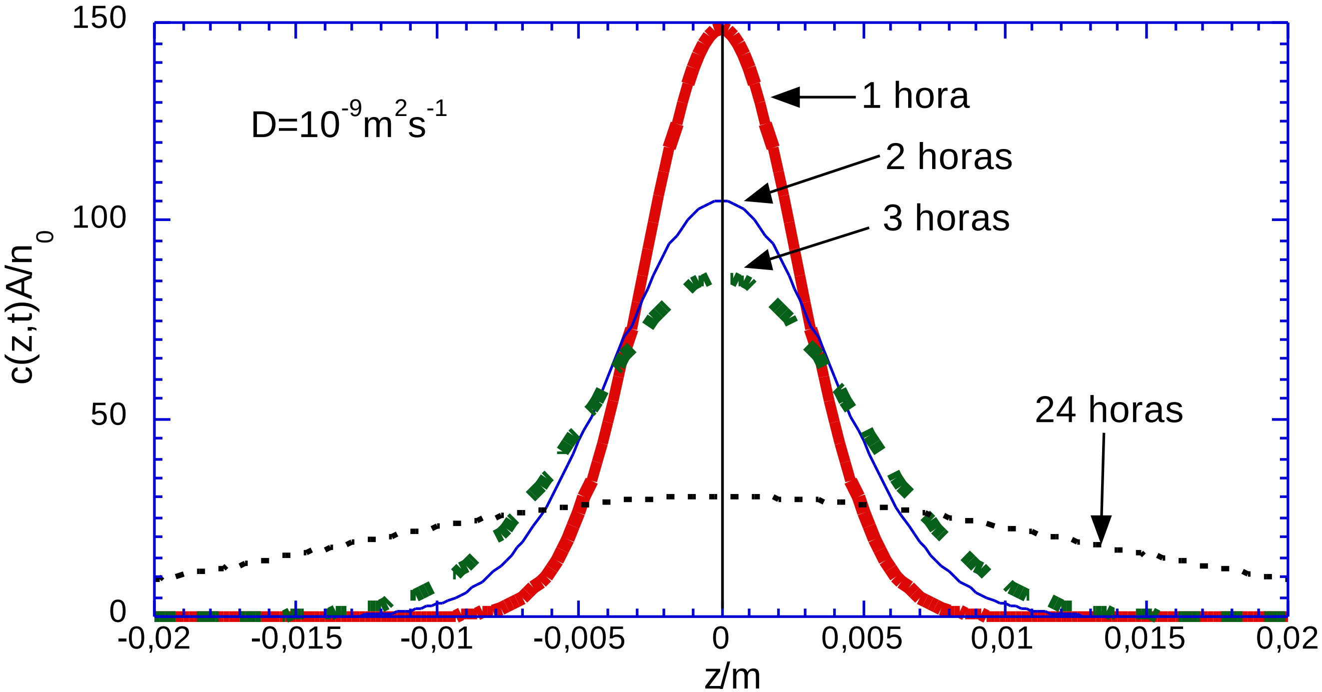
4. Ecuación de Difusión

Soluciones a la Segunda Ley de Fick

1) Difusión en una dirección (dos sentidos)



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



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:

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

$$\left.\begin{aligned} dp(z,t) &= \frac{dn(z,t)}{n_0} = \frac{c(z,t)dV}{n_0} = \frac{c(z,t)Adz}{n_0} = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-z^2/4Dt}dz \\ dp(z,t) &= f(z,t)dz \end{aligned}\right\}$$

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

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>

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

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

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

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

Ley de difusión de Einstein

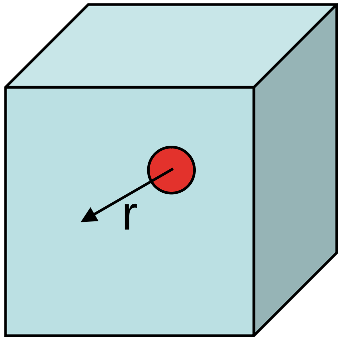
t=60s	GAS	LÍQUIDO	SÓLIDO
	$D=10^{-5}m^2s^{-1}$	$D=10^{-9}m^2s^{-1}$	$D=10^{-24}m^2s^{-1}$
z_{rms}	3 cm	0.03 cm	1 Å

4. Ecuación de Difusión

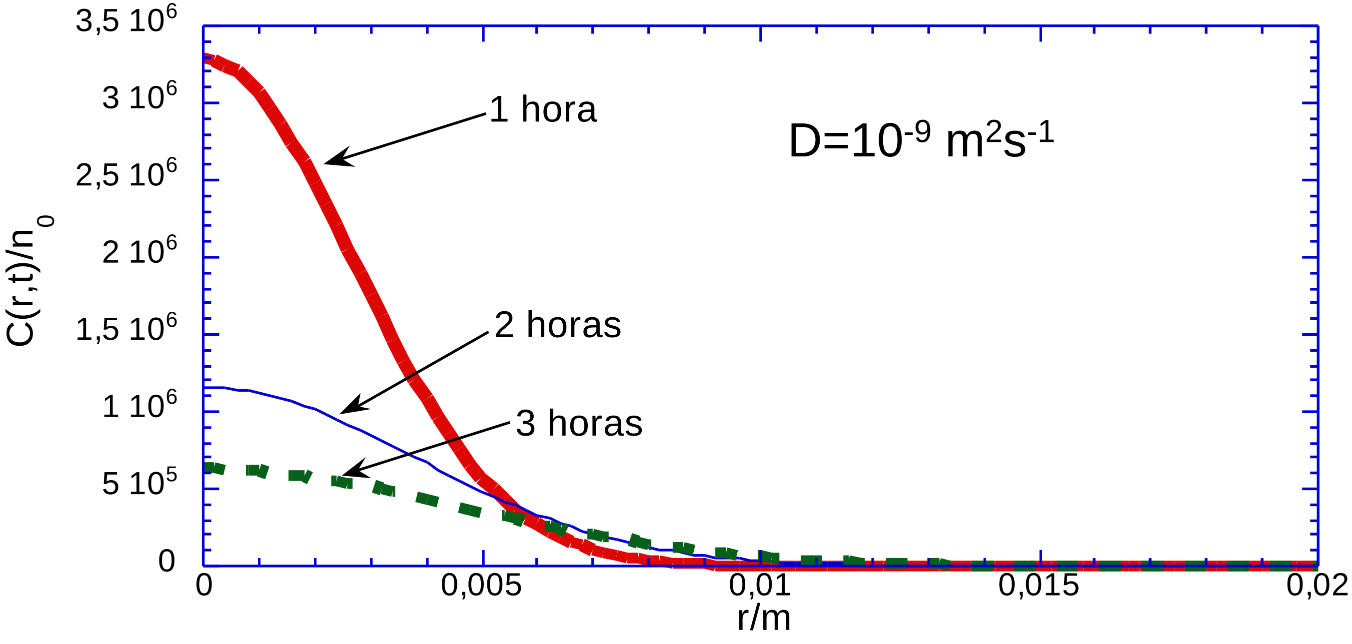
Soluciones a la Segunda Ley de Fick

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

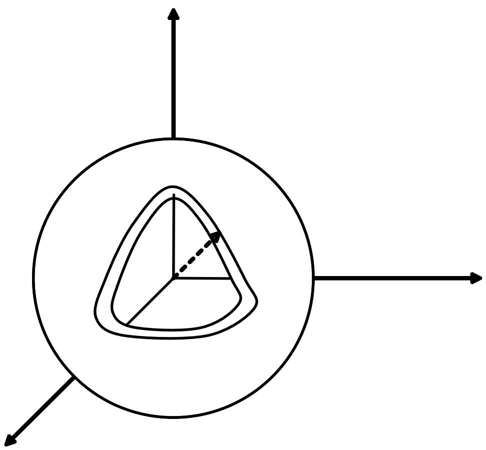
$$c(r,t) = \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

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

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

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

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



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

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 $<r^2>^{1/2}$

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

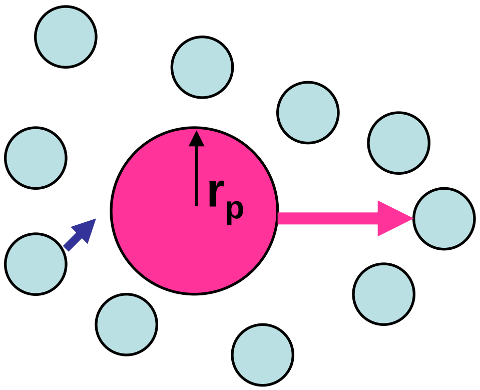
$$\boxed{r_{rms} = \langle r^2 \rangle^{1/2} = (6Dt)^{1/2}}$$

Ley de difusión de Einstein

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

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

5. Difusión en líquidos

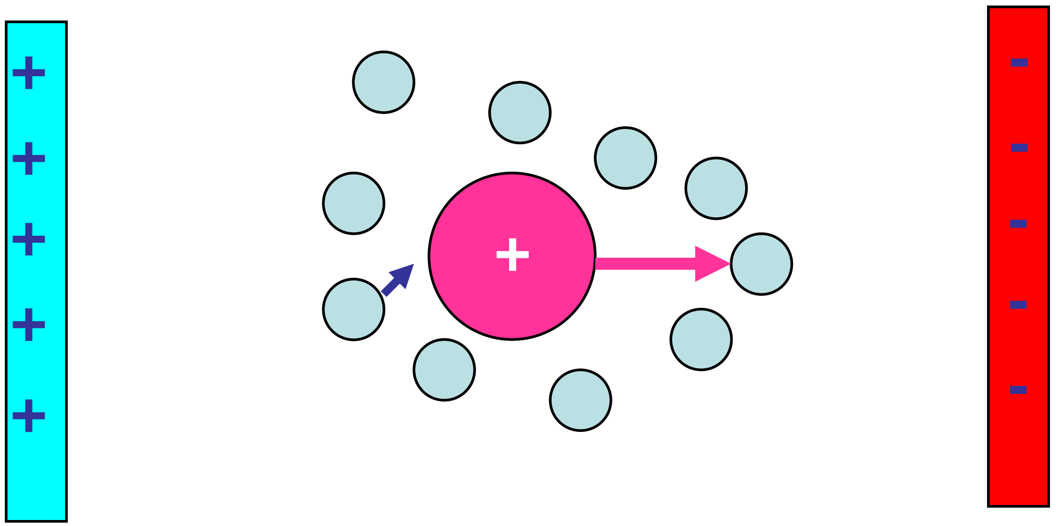


- Fuerza de rozamiento $\vec{F}_r = -f\vec{v}$ $\quad \vec{F}_r = -6\pi r_p \eta \vec{v}$ (Ley Stokes para partículas esféricas)
- Fuerza fluctuante $\left\langle \vec{F}(t) \right\rangle = 0$

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

$$\boxed{D = \frac{kT}{6\pi\eta r_p}}$$

5. Difusión en líquidos



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

Movilidad Iónica

$$\boxed{u = \frac{qD}{kT} = \frac{q}{6\pi\eta r_P}}$$