

Transferencia de calor y masa

Curso Fundamental de Fisicoquímica de las Interfases

DEFINICIÓN DE FLUJO y VELOCIDAD DE TRANSPORTE

Se define *flujo o densidad de flujo* (J_i) de una partícula i a un vector que tiene por dirección y sentido el del movimiento de la partícula y módulo igual a la cantidad de sustancia que puede atravesar normalmente una superficie de área unidad en una unidad de tiempo.

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_{i,mig} + \mathbf{J}_{i,dif} + \mathbf{J}_{i,conv} + \mathbf{J}_{i,term}$$

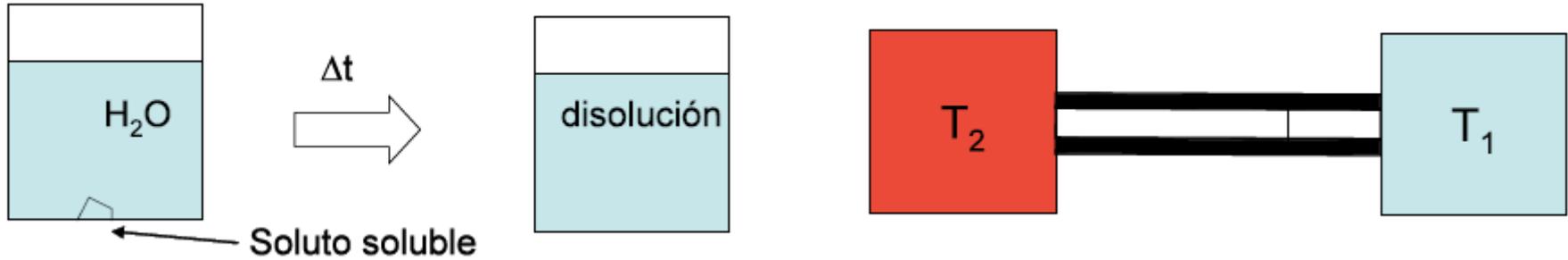
$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i$$

La *velocidad de transporte* (v_i) de una partícula i en el sistema electrolítico de n componentes en un conductor homogéneo, se define como un vector cuyo módulo es la trayectoria que recorre la partícula por unidad de tiempo, en una porción de conductor de área unidad y de longitud numéricamente igual a la velocidad, y que tiene por dirección y sentido el del movimiento de las partículas.

$$\vec{\mathbf{J}}_i = C_i \vec{\mathbf{v}}_i$$

Vamos a estudiar sistemas que partiendo de una situación de inestabilidad evolucionan, físicamente o químicamente, hasta alcanzar un nueva posición de equilibrio (**equilibrio local**) siguiendo procesos irreversibles (velocidades diferentes de cero).

FLUJO y DENSIDAD DE FLUJO



Durante la evolución de un sistema fuera del equilibrio se produce el transporte de alguna propiedad.

En el caso de la barra situada entre dos fuentes de calor se produce el transporte calorífico desde el foco caliente hasta el foco frío.

Este transporte se cuantifica mediante el *flujo energético* (N_i) definido como propiedad transportada (X) por unidad de tiempo.

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

El *flujo* es una propiedad extensiva y depende del área de contacto a través de la que se produce el transporte (sección transversal de la barra). La magnitud intensiva correspondiente es la *densidad de flujo* o *flujo* por unidad de superficie (J_i) que ya definimos. Esta magnitud es vectorial ya que la superficie es un vector (de módulo igual al área y orientación normal a la superficie):

$$\vec{J}_i = \frac{1}{A} \vec{n} \frac{dX}{dt}$$

FLUJO y DENSIDAD DE FLUJO

Experimentalmente se ha observado que la densidad de flujo es directamente proporcional al gradiente espacial de la variable termodinámica asociada (Y):

$$\vec{J}_i = -L_i n \frac{dY}{dx}$$

donde L_i es el coeficiente de transporte.

Al gradiente de la variable termodinámica se le conoce como *fuerza impulsora*, como extensión del concepto mecánico de fuerza (gradiente del potencial mecánico).

- Si la variable termodinámica vale lo mismo en todos los puntos del sistema, el gradiente o fuerza impulsora se anula ($dY/dx=0$), entonces no hay transporte de la 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. Las variables termodinámicas no cambiarán con el tiempo y serán función únicamente de la posición, alcanzando el

FUERZA IMPLUSORA y PROPIEDADES TERMODINAMICAS

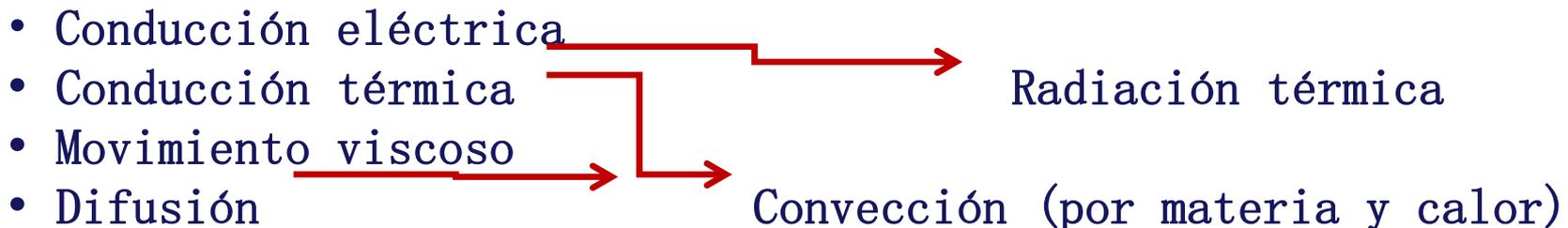
En el caso de la barra entre dos focos, la cantidad de calor transportada por unidad de área y tiempo sería proporcional al gradiente de temperatura. El signo menos indicaría que el transporte de la propiedad se produce hacia los valores menores de la variable termodinámica (el calor fluye hacia de las zonas de mayor temperatura a las de menor).

La forma generalizada de flujo \mathbf{J}_i es una ley vectorial de campo \mathbf{E} y fuerza motriz (gradiente de potencial) ∇Y con coeficiente L_i . También se la puede escribir como «densidad de corriente» \mathbf{j}_i (eléctrica, másica, térmica) por unidad de área, con el parámetro de ajuste α .

$$\vec{\mathbf{J}}_i = -L_i \vec{\nabla} Y = L_i \vec{\mathbf{E}}$$

$$\vec{\mathbf{j}}_i = \alpha \vec{\mathbf{J}}_i = -\alpha L_i \vec{\nabla} Y = \alpha L_i \vec{\mathbf{E}}$$

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

- Conducción eléctrica
 - Conducción térmica
 - Movimiento viscoso
 - Difusión
- Radiación térmica
- Convección (por materia y calor)
- 

Relaciones recíprocas de Onsager

Las **relaciones recíprocas de Onsager** expresan la igualdad de ciertas relaciones entre flujos y fuerzas impulsoras derivadas de un campo de acción en sistemas fuera del equilibrio.

Estas relaciones se originan entre distintos pares de fuerzas y flujos en un sistema. Onsager explicó que, cuando varían tanto la presión como la temperatura, las diferencias de temperatura isobáricas pueden causar flujo de materia (como en la *convección*) y las diferencias de presión isotérmicas pueden causar flujo de calor.

La parte fundamental del tratamiento de Onsager fue demostrar que en esas condiciones el flujo de calor isotérmico y el flujo de densidad másica isobárico son iguales.

Esta igualdad fue demostrada como necesaria por Onsager como consecuencia de la reversibilidad temporal de la reversibilidad microscópica o *equilibrio local*.

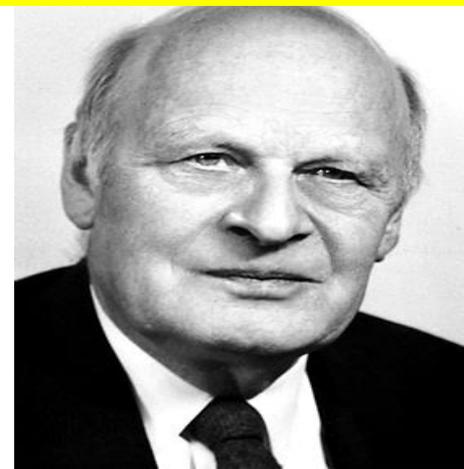
[L. Onsager, »Reciprocal Relations in Irreversible Processes» *Phys. Rev.* 37 (1931)405-426]

Lars Onsager

27 de noviembre de 1903-

5 de octubre de 1976

Premio Nobel de Química 1968



FUERZA IMPULSORA y PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Vamos a considerar únicamente los casos en que cada fuerza impulsora contribuye sólo a su flujo sin afectar al resto. 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 Electrocínético:** cuando la diferencia de potencial eléctrico produce flujo de carga y de materia (electroforesis, electrodiálisis y electrodecantación).

Este efecto lo vamos a estudiar al final del curso por tener muchas aplicaciones en Bioquímica.

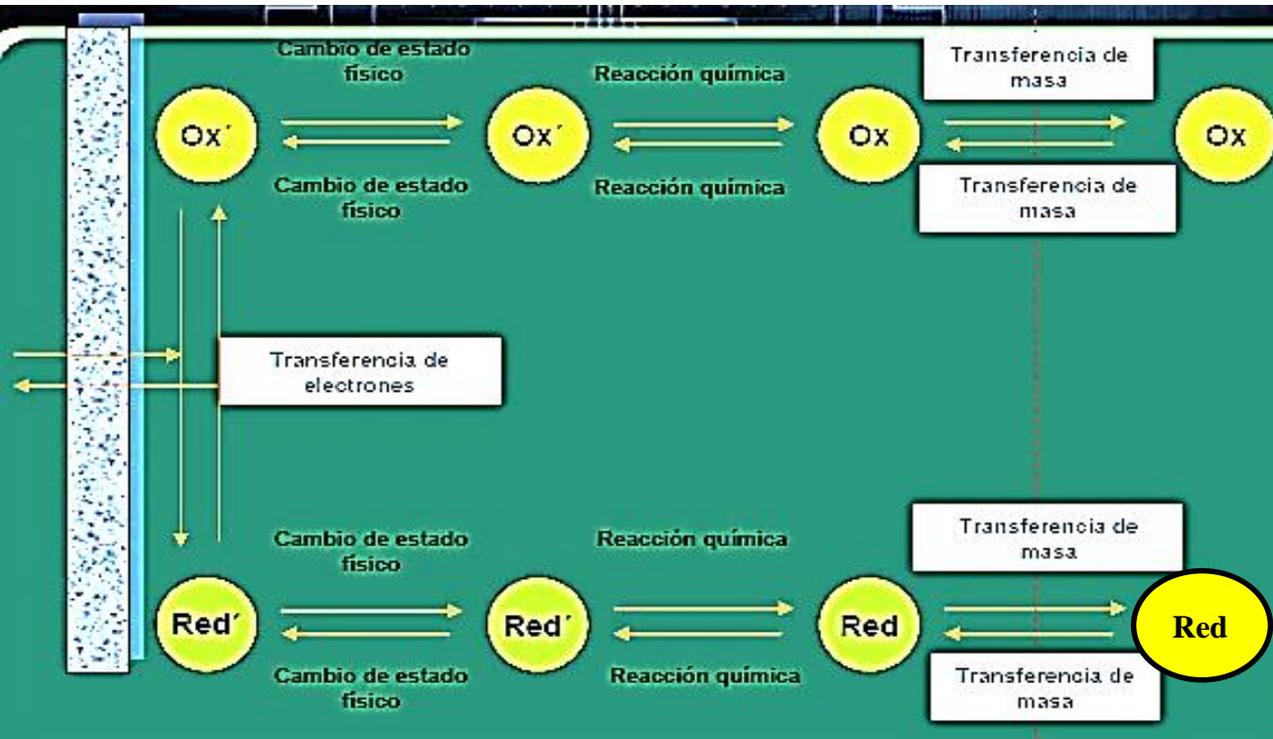
- **Efecto Peltier:** flujo de calor causado por carga o por diferencia de potencial eléctrico (termocuplas).

- **Efecto Seebeck:** es la corriente eléctrica causada por una diferencia de temperatura.

- **Efecto Soret:** cuando el gradiente de temperaturas provoca también un transporte de materia.

- **Efecto Dufour:** es el efecto inverso, o sea cuando un gradiente de concentración produce un transporte de calor.

TRANSFERENCIA DE MASA acoplada a reacciones



Conducción térmica

$$\vec{j}_x = -\kappa \left(\frac{\vec{\partial} T}{\partial x} \right)$$

Convección

$$\vec{j}_{i,x} = -\frac{\vec{\partial}}{\partial x} \left(C_i \cdot \vec{v}_{i,x} \right)$$

Difusión química

$$\vec{j}_{i,x} = -D_i \left(\frac{\vec{\partial} \mu_i}{\partial x} \right)$$

Conducción eléctrica

$$\vec{j}_x = -\chi \left(\frac{\vec{\partial} \Phi}{\partial x} \right)$$

Viscosidad

$$\vec{j}_{i,x} = -\eta \left(\frac{\vec{\partial}}{\partial x} \cdot \vec{v}_{i,x} \right)$$

Fenómeno de transporte	Magnitud transferida	Fuerza impulsora	Ley física y formulación	Coefficiente de transporte
Conducción eléctrica. Migración	Carga eléctrica	Diferencia de potencial	Ley de Ohm $\vec{j} = \frac{1}{A} \frac{d\vec{q}}{dt} = -\chi \vec{\nabla} \Phi$	Conductividad eléctrica (χ)
Conducción térmica.	Calor	Diferencia de temperatura	Ley de Fourier $\vec{j} = \frac{1}{A} \frac{d\vec{Q}}{dt} = -\kappa \vec{\nabla} T$	Conductividad térmica (κ)
Difusión	Cantidad de Materia	Diferencia de potencial químico (concentración)	Ley de Fick $\vec{j} = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} = -D_i \vec{\nabla} \mu_i$	Coefficiente de difusión (D)
Viscosidad	Cantidad de movimiento lineal	Diferencia de velocidad local	Ley de Newton $\vec{j} = \frac{1}{A} \frac{dp_i}{dt} = -\eta \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_i \right)$	Viscosidad (η)

Diferencia de densidad local



Convección

$$\vec{j} = -\vec{\nabla} \left(C_i \cdot \vec{v}_i \right)$$

TRANSFERENCIA DE MASA GLOBAL

Cuando la velocidad de una reacción electroquímica disminuye se presupone que el proceso estará controlado por transferencia de masa. Este flujo lo reducimos a Flujo Iónico ya que hablamos de electrolitos y está descrito matemáticamente por la **ecuación de Nernst-Planck** que en 1-dim es:

$$\mathbf{J}_i(x,t) = \underbrace{-D_i^\alpha \left(\frac{\vec{\partial} C_i^\alpha(x,t)}{\partial \mathbf{x}} \right)}_{\text{difusión}} \underbrace{- u_i^\alpha C_i^\alpha(x,t) \left(\frac{\vec{\partial} \phi^\alpha(x,t)}{\partial \mathbf{x}} \right)}_{\text{migración}} \underbrace{+ C_i^\alpha(x,t) \mathbf{v}_i(x,t)}_{\text{convección}}$$

La variación temporal de la concentración es equivalente, suponiendo su pérdida o consumo, a la variación espacial de su flujo pero en sentido opuesto.

$$-\vec{\nabla} \cdot \mathbf{J}_i^\alpha = \frac{dC_i^\alpha}{dt}$$

1-dim

$$-\frac{\partial \mathbf{J}_i^\alpha}{\partial x} = \frac{dC_i^\alpha}{dt}$$

Con la concentración y la velocidad en (x, t)

$$\frac{dC_i^\alpha}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i^\alpha \left(\frac{\partial C_i^\alpha}{\partial x} \right) \right] + u_i^\alpha \frac{\partial}{\partial x} \left[C_i^\alpha \left(\frac{\partial \phi^\alpha}{\partial x} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial x} [C_i^\alpha \mathbf{v}_i]$$

Ecuación de Nernst-Planck

En la derivada anterior podemos tomar por simplicidad que los coeficientes fenomenológicos son constantes con el espacio y tiempo.

$$\frac{dC_i^\alpha}{dt} = D_i^\alpha \left(\frac{\partial^2 C_i^\alpha}{\partial \mathbf{x}^2} \right) + u_i^\alpha \left(\frac{\partial C_i^\alpha}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \phi^\alpha}{\partial \mathbf{x}} \right) + u_i^\alpha C_i^\alpha \left(\frac{\partial^2 \phi^\alpha}{\partial \mathbf{x}^2} \right) - \mathbf{v}_i \left(\frac{\partial C_i^\alpha}{\partial x} \right) - \left(\frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial x} \right) C_i^\alpha$$

Por otro lado, en general se toman los campos eléctricos uniformes, o sea la derivada segunda del potencial nula. Asimismo se debe considerar un sistema como no acelerado para que en todo punto la velocidad sea constante, o sea que su derivada debe ser nula.

$$\frac{dC_i^\alpha}{dt} = D_i^\alpha \left(\frac{\partial^2 C_i^\alpha}{\partial \mathbf{x}^2} \right) + u_i^\alpha \left(\frac{\partial C_i^\alpha}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \phi^\alpha}{\partial \mathbf{x}} \right) - \mathbf{v}_i \left(\frac{\partial C_i^\alpha}{\partial x} \right)$$

2a. Ecuación de Nernst-Planck

$$\frac{dC_i^\alpha}{dt} = D_i^\alpha \nabla^2 C_i^\alpha + u_i^\alpha \left(\nabla C_i^\alpha \cdot \nabla \phi^\alpha \right) - \mathbf{v}_i \cdot \nabla C_i^\alpha$$

Estos tres mecanismos son diferentes pero pueden actuar simultáneamente.

Difusión-convectiva y/o Difusión-migratoria



Max Planck

23 de abril de 1858-

4 de octubre de 1947

Premio Nobel de Física en 1918