

Cálculo de los coeficientes de
transporte.

(conductividad y viscosidad).

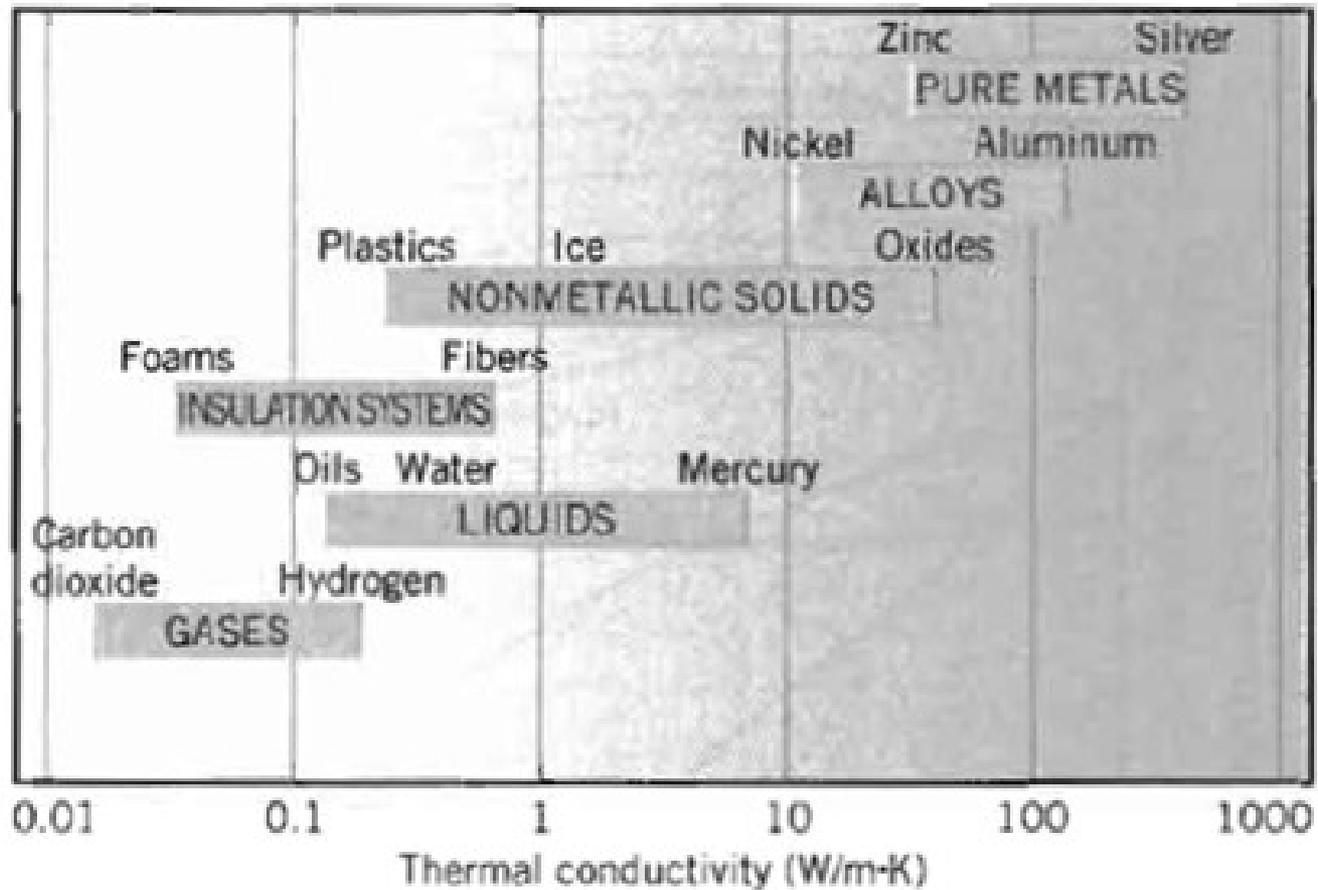
El Menú.

- I. Los hechos
- II Las causas
- III Los modelos
- IV Las fórmulas
- V Tablas
- VI Ejemplo

Los hechos.

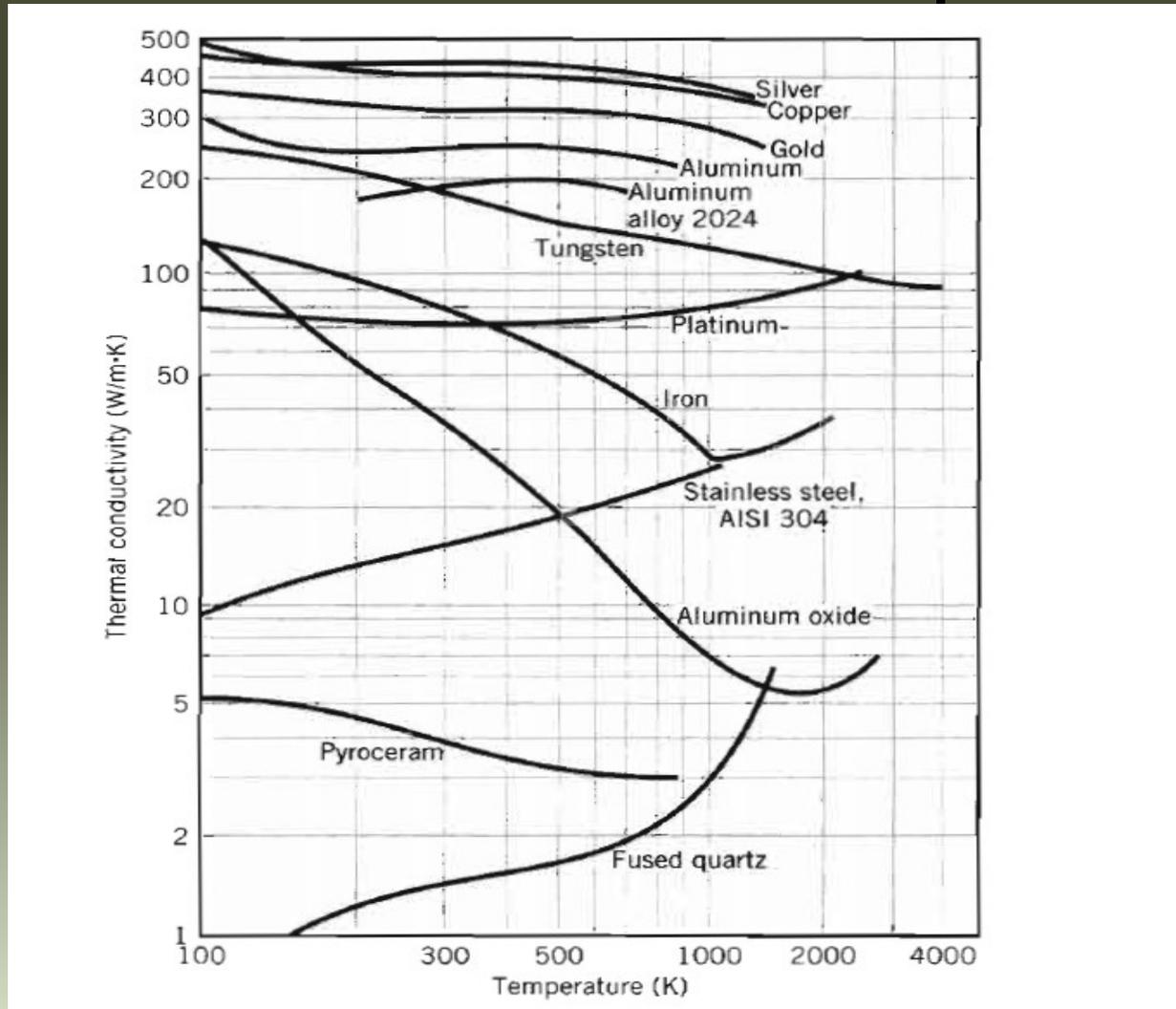
- Los coeficientes de transporte, como la viscosidad de los líquidos y de los gases o la conductividad de los metales y los no metales, varían:
- De un material a otro. La cantidad transportada (flux) para un mismo gradiente depende del material, de su coeficiente de transporte.
- Para un mismo material con la temperatura.

Variaciones de k de un material a otro.



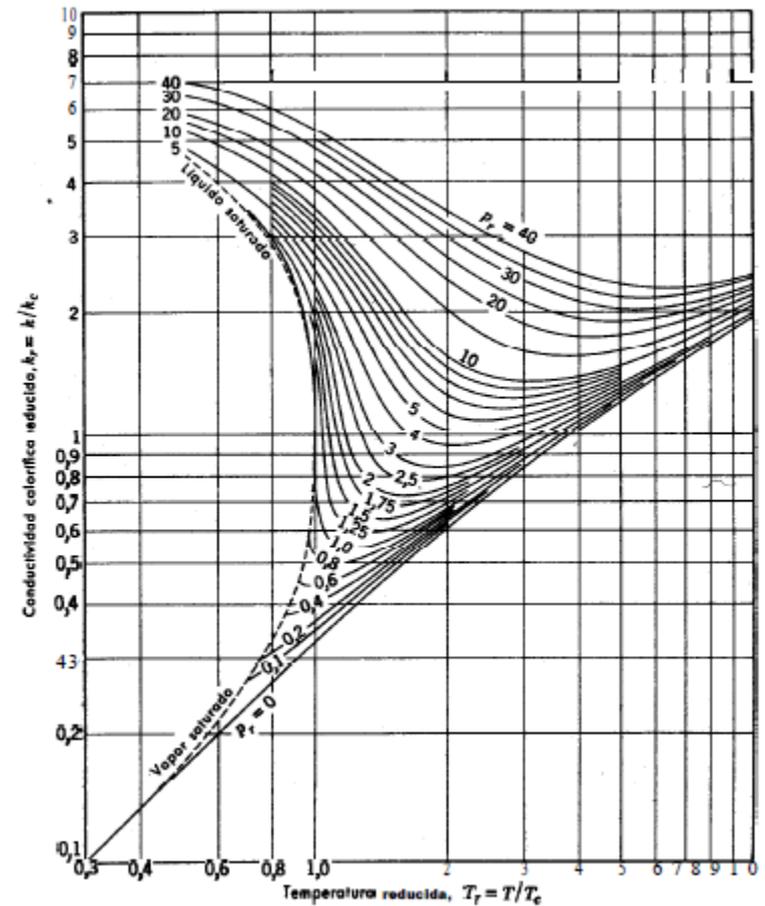
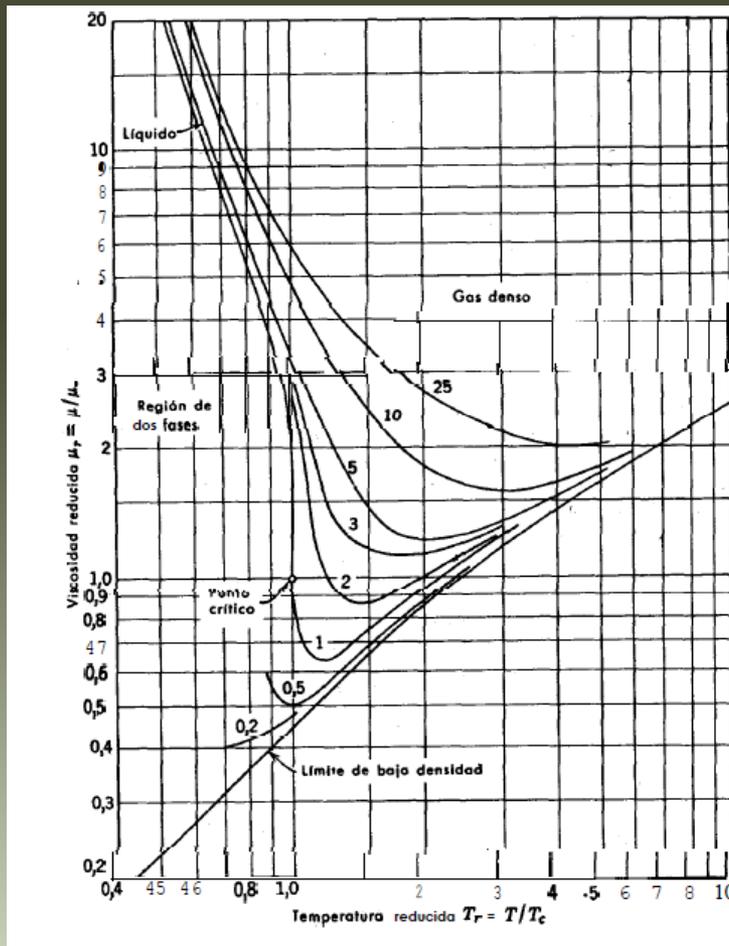
Atención: Órdenes de magnitud
Estados de agregación.

Variación de k con la temperatura.



Atención: Rangos
Tendencias.

Variación de μ y k con la temperatura para diferentes materiales



Atención: Son gráficas adimensionales.

En la práctica hay que usar valores promedio.

II Las causas

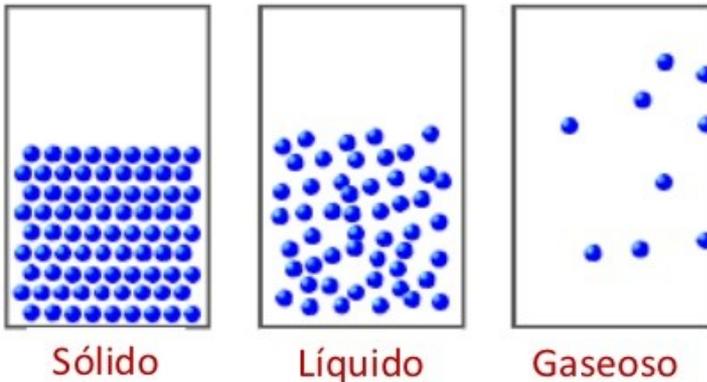
- La conducción (de energía o de momento) se debe al movimiento de las partículas que al moverse la “acarrean”.
- El valor del coeficiente de transporte depende de la facilidad que tienen las partículas de moverse dentro de los materiales.

Estados de agregación

Según el estado de agregación las partículas se mueven de diferentes formas

Modelo Cinético de Partículas

- Todas las moléculas tienen movimiento (energía cinética molecular).



- En los sólidos vibran en su mismo lugar.
- En los líquidos cambian de lugar.
- En los gases su movimiento es totalmente aleatorio.

Desarrollar fórmulas para calcular la conductividad y la viscosidad, en función de la temperatura requiere de algún modelo sobre la estructura de la materia.

Imagen tomada de:

<http://es.slideshare.net/jolumango/modelo-cinetico-11777175>

III Los modelos

- Teoría cinética de gases.
- Teoría del estado sólido.

Tanto para los gases como para los sólidos puede (debe) emplearse la Mecánica estadística (Clásica y cuántica).

Teoría cinética de los gases.

- $E = E_c + E_p$
- $E_c = 1/2 mv^2$ (Siempre)
- E_p depende del modelo que se haga.
- La propuesta más simple es $E_p = 0$ (Esferas rígidas)

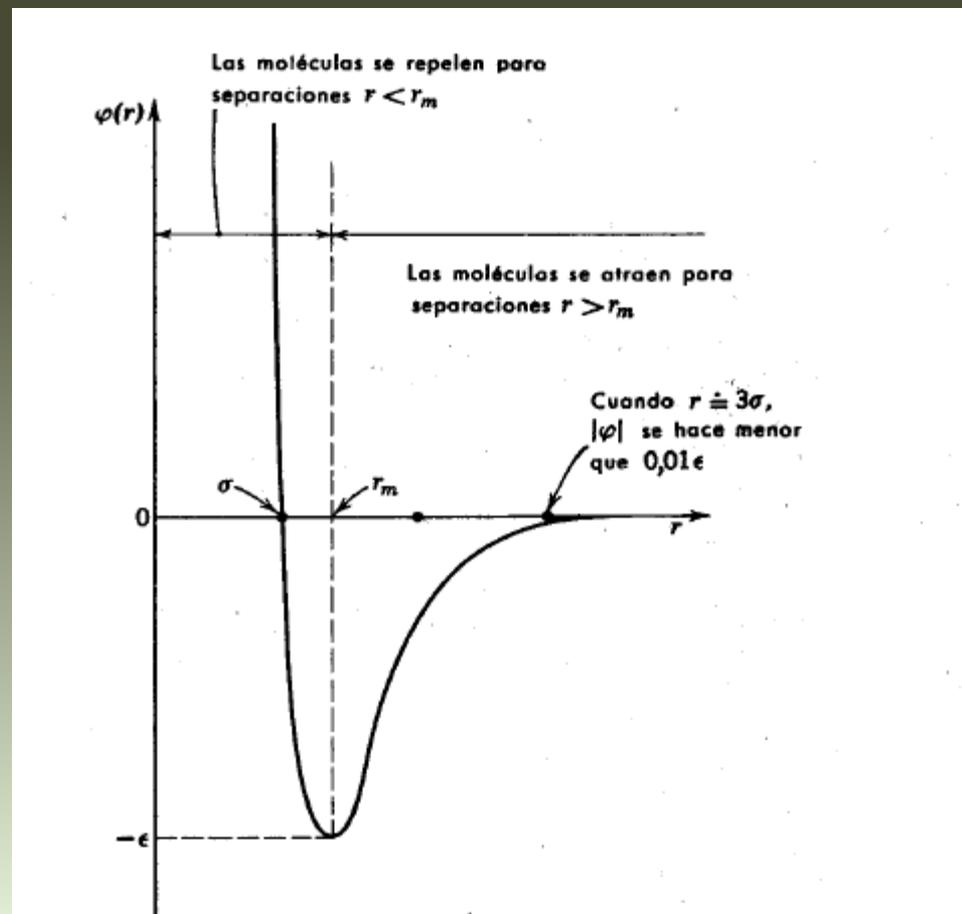
Potenciales más complejos.

- Una forma de potencial conveniente es el de Lennard- Jones (6-12)

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- Además de los exponentes 6-12 el potencial depende de los parámetros ϵ y σ

ϵ y σ



Mezclas y otras geometrías.

- Para el caso de mezclas de gases y gases polares o de moléculas muy alargadas es necesario usar otros modelos de fuerzas.

$$\mu_{\text{mezcl.}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}}$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/4} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/4} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2$$

Sólidos.

- Un sólido es un malla (lattice) de átomos rodeados de electrones libres.
- El transporte de energía térmica tiene dos causas
 - El movimiento de los electrones libres (Puede modelarse como el de un gas de esferas rígidas).
 - La vibración de la malla

La vibración de la malla.

- Vibrar

Contribución al cálculo de K

$$K = K_e + K_f$$

- La conductividad tendrá dos componentes. La que procede del movimiento de los electrones y la que lo hace del movimiento de la red (fonones)

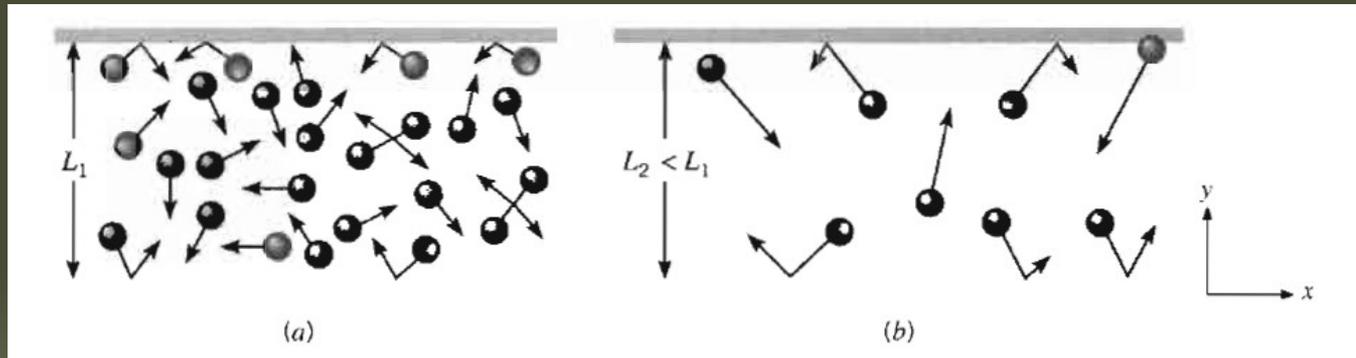
Conductores, no conductores y aleaciones.

- En los metales puros la conducción está dominada por el movimiento de los electrones y K_f es despreciable
- En los semiconductores y no conductores la vibración de la malla domina y el término K_f no puede seguir despreciándose.
- En las aleaciones y los sólidos no metálicos el valor de K_f se vuelve más importante.

La regularidad de la malla.

- La regularidad de la malla tiene influencia en el valor de K_f
- Los sólidos de malla regular como el cuarzo tiene valores altos para la conductividad.
- El vidrio que es amorfo no tiene tan buena conductividad.
- Algunos sólidos no metálicos pero de estructura regular, como el diamante, pueden ser mejores conductores que ciertos metales.

Nanomateriales.



- En el caso de los nanomateriales debe considerarse que el efecto de la frontera sobre el movimiento de los electrones será mayor mientras más pequeño el espacio donde se mueven los electrones.

Nanomaterials.

- Existe una longitud crítica L_{cr} por debajo de la cual deben ser considerados los efectos de tamaño.
- En esos casos existe diferencia entre la conducción a lo largo de las dos direcciones X e Y .
- Valores para K_x y K_y pueden ser calculados a partir de las relaciones siguientes, si se conoce k :

$$k_x/k = 1 - 2\lambda_{mfp}/(3\pi L)$$

$$k_y/k = 1 - \lambda_{mfp}/(3L)$$

Recorrido libre medio y longitudes críticas

TABLE 2.1 Mean free path and critical film thickness for various materials at $T \approx 300$ K [3,4]

| Material | λ_{mfp} (nm) | $L_{\text{crit},y}$ (nm) | $L_{\text{crit},x}$ (nm) |
|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Aluminum oxide | 5.08 | 36 | 22 |
| Diamond (IIa) | 315 | 2200 | 1400 |
| Gallium arsenide | 23 | 160 | 100 |
| Gold | 31 | 220 | 140 |
| Silicon | 43 | 290 | 180 |
| Silicon dioxide | 0.6 | 4 | 3 |
| Ytria-stabilized zirconia | 25 | 170 | 110 |

IV Fórmulas

- A partir de diferentes modelos como los anteriores pueden deducirse fórmulas para el cálculo de la variación de k y μ con la temperatura.
- Las fórmulas serán más o menos precisas según el grado de sofisticación de los modelos.
- El modelo más simple es el de esferas rígidas (previo a la mecánica cuántica. Maxwell 1860)

Electrones libres

- El movimiento de los electrones libres puede modelarse como el de un gas de esferas rígidas. . En ese caso la conductividad térmica y la viscosidad puede escribirse:

k y μ con un modelo de esferas rígidas.

$$k = \frac{1}{3} C \bar{c} \lambda_{\text{mfp}}$$

\bar{c} Es la velocidad media del electrón

C Es el calor específico de los electrones por unidad de volumen

λ_{mfp} Es el recorrido libre medio

$$\mu = \frac{1}{3} n m \bar{u} \hat{\lambda} = \frac{1}{3} \rho \bar{u} \lambda$$

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$k = \frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi^3 m}}$$

$$\mu = \frac{2}{3 \pi^{3/2}} \frac{\sqrt{m k T}}{d^2}$$

Refinamiento del modelo.

El cálculo puede refinarse tomando en cuenta:

- Un potencial más realista (Lennard-Jones, por ejemplo)
- Aspectos cuánticos
 - (Debye. Distribución de Bose- Einstein para los fonones)
 - Distribución de Fermi-Dirac para los electrones libres.

Viscosidad y conductividad usando Lennard Jones

- Para un gas se utilizan expresiones que requieren usar parámetros de los potenciales de Lennard-Jones.

$$\mu = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$$

$$k = 1,9891 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k}$$

Tablas de valores de σ y Ω

TABLA B-I
PARÁMETROS DE FUERZA INTERMOLECULAR Y CONSTANTES CRÍTICAS

| Substancia | Peso Molecular <i>M</i> | Parámetros ^a de Lennard-Jones | | Constantes críticas ^{b,c,d} | | | | |
|---|----------------------------|--|----------------------|--------------------------------------|-------------------|---|---|--|
| | | σ (Å) | ϵ/k (°K) | T_c (°K) | P_c (atm) | \bar{V}_c (cm ³ g-mol ⁻¹) | μ_c (g cm ⁻¹ sec ⁻¹) x 10 ⁶ | k_c (cal sec ⁻¹ cm ⁻¹ °K ⁻¹) x 10 ⁶ |
| <i>Elementos ligeros:</i> | | | | | | | | |
| H ₂ | 2,016 | 2,915 | 38,0 | 33,3 | 12,80 | 65,0 | 34,7 | — |
| He | 4,003 | 2,576 | 10,2 | 5,26 | 2,26 | 57,8 | 25,4 | — |
| <i>Gases nobles:</i> | | | | | | | | |
| Ne | 20,183 | 2,789 | 35,7 | 44,5 | 26,9 | 41,7 | 156, | 79,2 |
| Ar | 39,944 | 3,418 | 124, | 151, | 48,0 | 75,2 | 264, | 71,0 |
| Kr | 83,80 | 3,498 | 225, | 209,4 | 54,3 | 92,2 | 396, | 49,4 |
| Xe | 131,3 | 4,055 | 229, | 289,8 | 58,0 | 118,8 | 490, | 40,2 |
| <i>Substancias poliatómicas sencillas</i> | | | | | | | | |
| Aire | 28,97 ^e | 3,617 | 97,0 | 132, ^e | 36,4 ^e | 86,6 ^e | 193, | 90,8 |
| N ₂ | 28,02 | 3,681 | 91,5 | 126,2 | 33,5 | 90,1 | 180, | 86,8 |
| O ₂ | 32,00 | 3,433 | 113, | 154,4 | 49,7 | 74,4 | 250, | 105,3 |
| O ₃ | 48,00 | — | — | 268, | 67, | 89,4 | — | — |
| CO | 28,01 | 3,590 | 110, | 133, | 34,5 | 93,1 | 190, | 86,5 |
| CO ₂ | 44,01 | 3,996 | 190, | 304,2 | 72,9 | 94,0 | 343, | 122, |
| NO | 30,01 | 3,470 | 119, | 180, | 64, | 57, | 258, | 118,2 |
| N ₂ O | 44,02 | 3,879 | 220, | 309,7 | 71,7 | 96,3 | 332, | 131, |
| SO ₂ | 64,07 | 4,290 | 252, | 430,7 | 77,8 | 122, | 411, | 98,6 |
| F ₂ | 38,00 | 3,653 | 112, | — | — | — | — | — |
| Cl ₂ | 70,91 | 4,115 | 357, | 417, | 76,1 | 124, | 420, | 97,0 |
| Br ₂ | 159,83 | 4,268 | 520, | 584, | 102, | 144, | — | — |
| I ₂ | 253,82 | 4,982 | 550, | 800, | — | — | — | — |

Tablas de valores de σ y Ω

TABLA B-2
FUNCIONES PARA LA PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES A BAJA DENSIDAD*

| $\frac{\kappa T}{\epsilon}$ o $\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}$ | $\Omega_{\mu} = \Omega_k$ (Para viscosidad y conductividad calorífica) | $\Omega_{\sigma, AB}$ (para difusividad) | $\frac{\kappa T}{\epsilon}$ o $\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}$ | $\Omega_{\mu} = \Omega_k$ (Para viscosidad y conductividad calorífica) | $\Omega_{\sigma, AB}$ (Para difusividad) |
|--|---|---|--|---|---|
| 0,30 | 2,785 | 2,662 | 2,50 | 1,093 | 0,9996 |
| 0,35 | 2,628 | 2,476 | 2,60 | 1,081 | 0,9878 |
| 0,40 | 2,492 | 2,318 | 2,70 | 1,069 | 0,9770 |
| 0,45 | 2,368 | 2,184 | 2,80 | 1,058 | 0,9672 |
| 0,50 | 2,257 | 2,066 | 2,90 | 1,048 | 0,9576 |
| 0,55 | 2,156 | 1,966 | 3,00 | 1,039 | 0,9490 |
| 0,60 | 2,065 | 1,877 | 3,10 | 1,030 | 0,9406 |
| 0,65 | 1,982 | 1,798 | 3,20 | 1,022 | 0,9328 |
| 0,70 | 1,908 | 1,729 | 3,30 | 1,014 | 0,9256 |
| 0,75 | 1,841 | 1,667 | 3,40 | 1,007 | 0,9186 |
| 0,80 | 1,780 | 1,612 | 3,50 | 0,9999 | 0,9120 |
| 0,85 | 1,725 | 1,562 | 3,60 | 0,9932 | 0,9058 |
| 0,90 | 1,675 | 1,517 | 3,70 | 0,9870 | 0,8998 |
| 0,95 | 1,629 | 1,476 | 3,80 | 0,9811 | 0,8942 |
| 1,00 | 1,587 | 1,439 | 3,90 | 0,9755 | 0,8888 |
| 1,05 | 1,549 | 1,406 | 4,00 | 0,9700 | 0,8836 |
| 1,10 | 1,514 | 1,375 | 4,10 | 0,9649 | 0,8788 |
| 1,15 | 1,482 | 1,346 | 4,20 | 0,9600 | 0,8740 |
| 1,20 | 1,452 | 1,320 | 4,30 | 0,9553 | 0,8694 |
| 1,25 | 1,424 | 1,296 | 4,40 | 0,9507 | 0,8652 |
| 1,30 | 1,399 | 1,273 | 4,50 | 0,9464 | 0,8610 |
| 1,35 | 1,375 | 1,253 | 4,60 | 0,9422 | 0,8568 |
| 1,40 | 1,353 | 1,233 | 4,70 | 0,9382 | 0,8530 |
| 1,45 | 1,333 | 1,215 | 4,80 | 0,9343 | 0,8492 |
| 1,50 | 1,314 | 1,198 | 4,90 | 0,9305 | 0,8456 |
| 1,55 | 1,296 | 1,182 | s. o | 0,9269 | 0,8422 |
| 1,60 | 1,279 | 1,167 | 6,0 | 0,8963 | 0,8124 |
| 1,65 | 1,264 | 1,153 | 7,0 | 0,8727 | 0,7896 |
| 1,70 | 1,248 | 1,140 | 8,0 | 0,8538 | 0,7712 |
| 1,75 | 1,234 | 1,128 | 9,0 | 0,8379 | 0,7556 |
| 1,80 | 1,221 | 1,116 | 10,0 | 0,8242 | 0,7424 |
| 1,85 | 1,209 | 1,105 | 20,0 | 0,7432 | 0,6640 |
| 1,90 | 1,197 | 1,094 | 30,0 | 0,7005 | 0,6232 |
| 1,95 | 1,186 | 1,084 | 40,0 | 0,6718 | 0,5960 |
| 2,00 | 1,175 | 1,075 | 50,0 | 0,6504 | 0,5756 |
| 2,10 | 1,156 | 1,057 | 60,0 | 0,6335 | 0,5596 |
| 2,20 | 1,138 | 1,041 | 70,0 | 0,6194 | 0,5464 |
| 2,30 | 1,122 | 1,026 | 80,0 | 0,6076 | 0,5352 |
| 2,40 | 1,107 | 1,012 | 90,0 | 0,5973 | 0,5256 |
| | | | 100,0 | 0,5882 | 0,5170 |

*Tomados de J. O. HIRSCHFELDER, R. B. BIRD y E. L. SPOTZ, *Chem. Revs.*, 44,205 (1949).

Conductividad eléctrica.

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \propto \frac{1}{T}$$

Para la conducción eléctrica

Ley de Wiedemann-Franz

- La conductividad térmica está relacionada con la conductividad eléctrica a través de la ley de Wiedemann- Franz.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

κ = thermal conductivity

L = Lorenz number

Por lo tanto una de ellas puede conocerse en función de la otra

- $L = 22-29 \times 10^{-9} \text{ Volts}^2 \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$

Líquidos (Eyring)

- Eyring a partir de la distribución de velocidades de las partículas propuso la siguiente fórmula, para la viscosidad de los líquidos:

$$\mu = \frac{Nh}{\bar{V}} e^{3,8T_b/T}$$

Donde N es el número de Avogadro, h la constante de Plank, V es el volumen de un mol del líquido y T_b la temperatura de ebullición.

V Tablas.

- En libros como el Incropera y el Bird vienen extensas tablas tanto para valores de K y μ para diferentes materiales, como de diversos parámetros necesarios para su cálculo a partir de modelos de transporte.

VI. Ejemplo.

- Utiliza los siguientes datos, del benceno, para calcular y graficar su viscosidad en un intervalo de 0 a 70 °C.

$$\bar{N} = 6,023 \times 10^{23} \text{ (g-mol)}^{-1}$$

$$h = 6,624 \times 10^{-27} \text{ erg seg o g cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

$$\bar{V} = 89,0 \text{ cm}^3 \text{ (g-mol)}^{-1} \text{ a } 20^\circ \text{ C}$$

$$T_b = 273,2 + 80,1 = 353,3^\circ \text{ K}$$

Solución

- Usamos la ecuación:

$$\mu = \frac{Nh}{V} e^{3,8T_b/T}$$

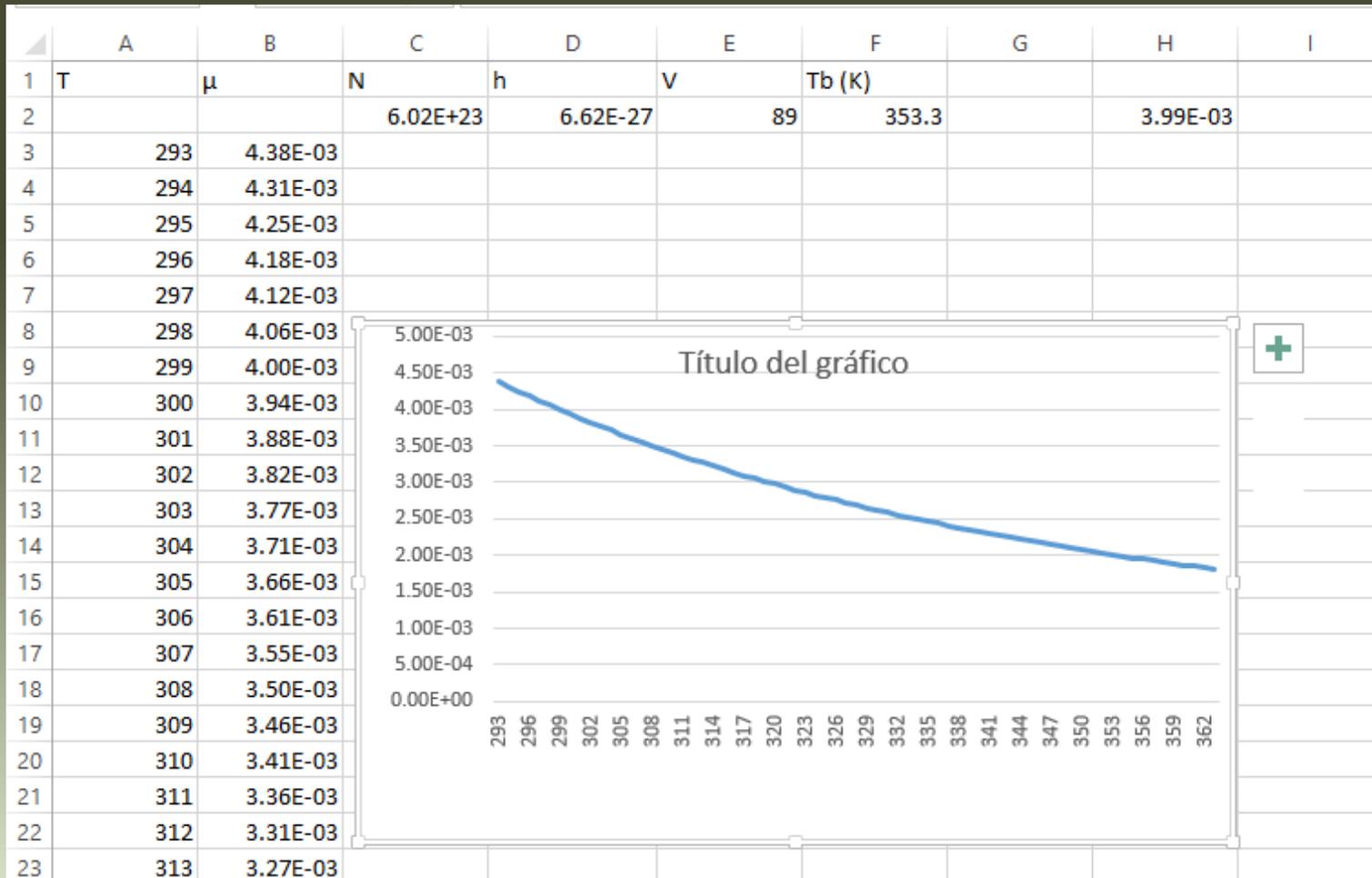
Escribimos los datos en una hoja de cálculo...

The screenshot shows the Microsoft Excel interface. The formula bar at the top displays the formula for cell B3: $\mu = \frac{Nh}{V} e^{3,8T_b/T}$. Below the formula bar, a table of data is visible with columns labeled A through L and rows 1 and 2.

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L |
|---|---|-------|----------|----------|----|--------|---|----------|---|---|---|---|
| 1 | T | μ | N | h | V | Tb (K) | | | | | | |
| 2 | | | 6.02E+23 | 6.62E-27 | 89 | 353.3 | | 3.99E-03 | | | | |

...Y lo dejamos correr

Resultado.



Cuestionario

- 1. ¿Con respecto a que varían los coeficientes de transporte?
- 2. ¿Qué materiales presentan una mayor conductividad térmica, cuáles una menor?
- 3. Analiza la gráfica de variación de K con la temperatura vista en clase y responde a) cuántas veces más grande es la conductividad térmica de la plata que la del cuarzo fundido a una temperatura de 300 Kelvin y b) ¿Cuál es mejor conductor térmico a la temperatura ambiente, la plata o el cobre?
- 4. ¿De qué forma vibran las partículas en los materiales, según su estado de agregación?

- 5. ¿Qué teorías se han desarrollado para modelar el comportamiento a) de los gases, b) de los líquidos y c) de los sólidos.
- 6. ¿Cuál es la diferencia del modelo de esferas rígidas del modelo de Lennard-Jones?
- 7. ¿A qué se debe el transporte de energía térmica en un sólido?
- 8. ¿Cuál de las dos contribuciones al valor de K domina en el caso de los conductores, los no conductores y las aleaciones?
- 9. ¿Qué importancia tiene la regularidad de la malla para el cálculo de K ?
- 10. En el caso de los nanomateriales, ¿cómo se calcula el valor de k ?

- 11. ¿Qué fórmulas se obtienen para el cálculo de la conductividad térmica y de la viscosidad en el modelo de esferas rígidas?
- 12. ¿Por qué los materiales que son buenos conductores térmicos son también buenos conductores eléctricos?
- 13. ¿Cómo se relaciona la conductividad eléctrica con la térmica?
- 14. ¿Cuál es la fórmula propuesta por Eyring para el cálculo de la viscosidad de los líquidos?