



Universidad de Concepción

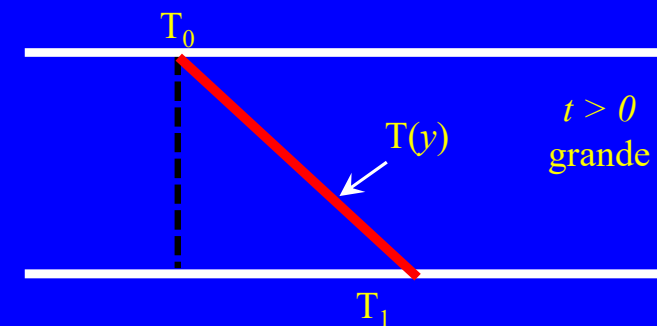
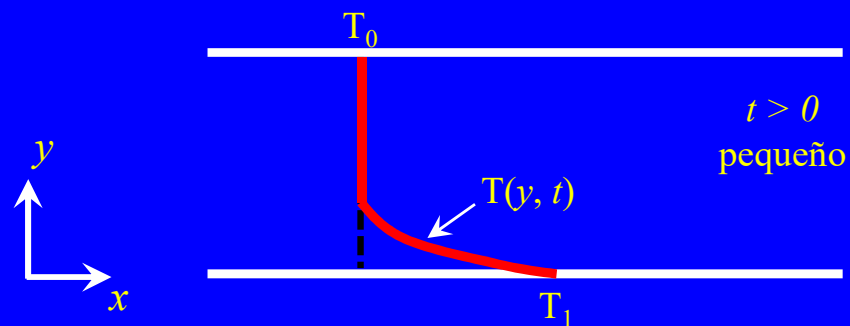
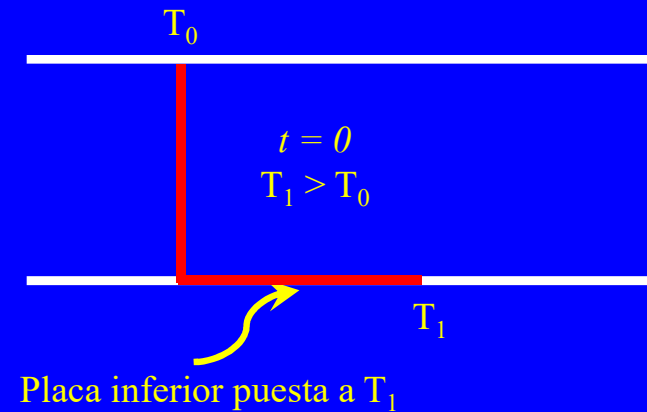
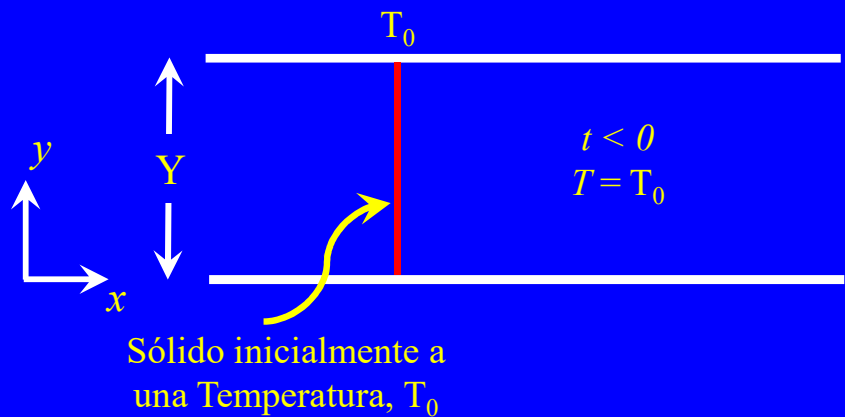
Transferencia de Calor

Curso de Fenómenos de Transporte

Fenómenos de Transporte

- *Cantidad de movimiento:* flujo viscoso
- *Energía:* conducción del calor, convección y radiación
- *Materia:* difusión

Ley de Fourier de la Conducción de Calor



Debe suministrarse un flujo de calor constante para mantener la diferencia de temperaturas $\Delta T = T_1 - T_0$

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (2)

Se ha encontrado que para valores pequeños de ΔT , se cumple que:

$$\frac{Q}{A} = k \frac{\Delta T}{Y}$$

Diagram illustrating the Fourier Law of Heat Conduction equation:

- Flujo de calor $\rightarrow Q$
- Área $\rightarrow A$
- Constante de proporcionalidad $\rightarrow k$
- Diferencia de temperaturas $\rightarrow \Delta T$
- Distancia $\rightarrow Y$

¿Qué expresa esta ecuación?

¿Qué significa k ?

¿Qué unidades tiene cada término?

¿Es Q un escalar o un vector?

Si es un vector, ¿hacia dónde fluye Q ?

Esta relación, ¿es válida solo para sólidos?

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (3)

Para el caso en que la separación entre placas es muy pequeña ($Y \rightarrow 0$):

Densidad de flujo de calor $\rightarrow q_y = -k \frac{dT}{dy}$

Forma unidimensional de la ley de Fourier de la conducción de calor

Válida solo para
 $T = T(y)$

Para medios isótropos en los cuales la temperatura varía en las tres direcciones:

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$q_y = -k \frac{\partial T}{\partial y}$$

$$q_z = -k \frac{\partial T}{\partial z}$$

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (4)

Expresando lo anterior a través de una ecuación vectorial:

$$q = -k\nabla T$$

Forma tridimensional de la ley de Fourier
de la conducción de calor

Para un material isotrópico con gradientes de temperatura en las tres direcciones,
¿hacia donde se conducirá el calor preferentemente?

¿Qué similitudes y diferencias existen entre:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial V_x}{\partial y}$$

$$q_y = -k \frac{\partial T}{\partial y}$$

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (5)

Además de k la facilidad de conducir el calor puede expresarse a través de:

$$\alpha = \frac{k}{\rho \hat{C}_p}$$

Difusividad térmica

¿Qué unidades tiene α ?

¿Qué cantidad para el transporte de movimiento
es similar a α ?

¿De dónde se obtienen los valores de k ?

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (6)

Valores experimentales de k para gases comunes a presión atmosférica:

Gas	100 K	200 K	300 K
H ₂	1625	3064	4227
O ₂	216	438	635
CO ₂	-	227	398
CH ₄	254	522	819
NO	-	425	619

$$k \times 10^7 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (7)

Valores experimentales de k para algunos líquidos a presión atmosférica:

Sustancia	T (°C)	k
C ₆ H ₆	22.5	0.000378
	60	0.000363
CCl ₄	20	0.000247
Éter	30	0.000328
C ₂ H ₅ OH	20	0.000400
Glicerina	20	0.000703
Agua	20	0.00143
	60	0.00156
	100	0.00160

$$k [=] \text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (8)

Valores experimentales de k para algunos metales líquidos a presión atmosférica:

Sustancia	T (°C)	k
Al	700	0.247
	790	0.290
Cd	355	0.106
	435	0.119
Pb	330	0.039
	500	0.037
	700	0.036
Hg	0	0.0196
	120	0.0261
	222	0.0303

Sustancia	T (°C)	k
K	200	0.1073
	400	0.0956
	600	0.0846
Na	100	0.2055
	300	0.1809
	500	0.1596
Aleación Na-K 56 wt-% Na 44 wt-% K	100	0.0617
	300	0.0648
	500	0.0675

$$k [=] \text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ley de Fourier de la Conducción de Calor (9)

Valores experimentales de k para algunos sólidos:

Sustancia	T (°C)	k
Al	100	0.492
	300	0.640
	600	1.01
Cd	0	0.220
	100	0.216
Cu	18	0.918
	100	0.908
Acero	18	0.112
	100	0.107
Ladrillo (rojo)	-	0.0015
Hormigón (bloque)	-	0.0022

Sustancia	T (°C)	k
Capa de tierra	-	0.004
Vidrio	200	0.0017
Grafito	-	0.0012
Arena (seca)	-	0.00093
Madera (pino)		
Paralela al eje	-	0.00030
Perpendicular al eje	-	0.00009

$$k[=] \text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Problema

Un panel de material plástico de área $A = 0.01 \text{ m}^2$ y espesor $Y = 0.650 \text{ cm}$ conduce el calor en estado estacionario con una velocidad de 3.0 watt, siendo las temperaturas de las superficies externas $T_0 = 24.00 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_1 = 26.00 \text{ }^\circ\text{C}$. ¿Cuál es el valor de la conductividad calorífica, expresada en $\text{cal s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$?

Para calcular la conductividad calorífica, Se utilizará la relación de flujo de calor por unidad de área para medios finitos:

$$\frac{Q}{A} = k \frac{\Delta T}{Y}$$

Convirtiendo las unidades para hacerlas consistentes:

$$Q = 3.00 \text{ watt} (1 \text{ J s}^{-1}/1 \text{ watt})(0.239 \text{ cal}/1 \text{ J}) = 0.717 \text{ cal/s}$$

$$A = 0.01 \text{ m}^2 (10000 \text{ cm}^2/1 \text{ m}^2) = 100 \text{ cm}^2$$

$$\Delta K = (26.00 - 24.00) \text{ }^\circ\text{C} = 2 \text{ K}$$

Problema

Despejando para k :

$$k = \frac{QY}{A\Delta T}$$

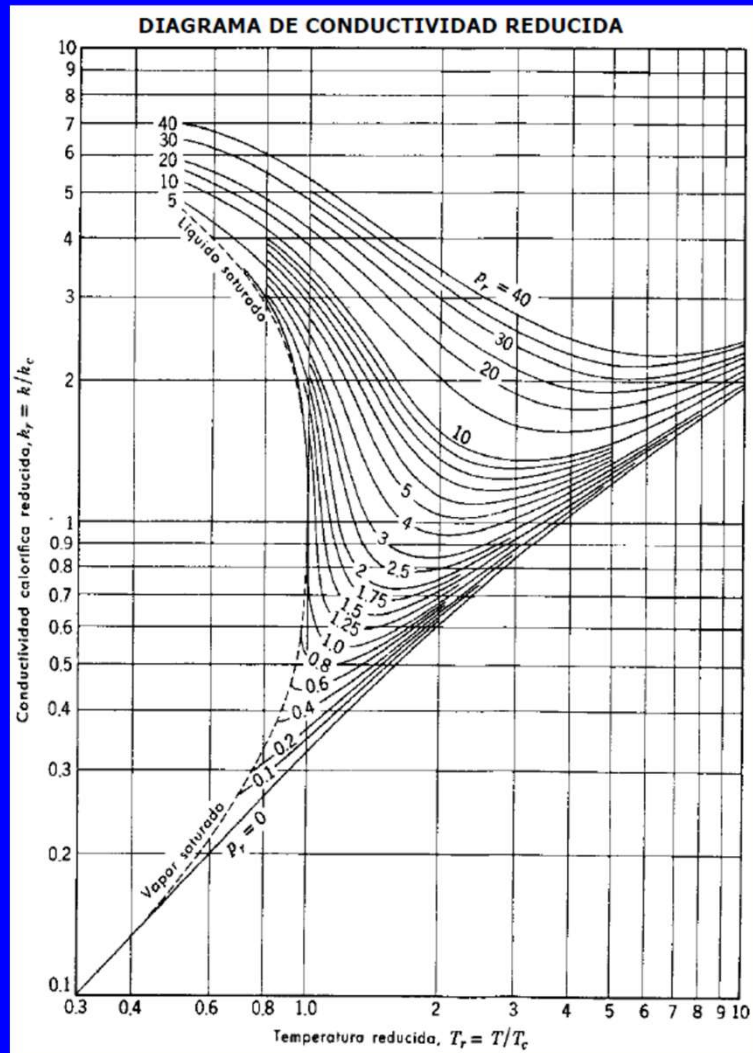
$$k = \frac{(0.717 \text{ cal} / \text{s})(0.650 \text{ cm})}{(100 \text{ cm}^2)(2 \text{ K})}$$

$$k = 0.00233 \text{ cal} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Variación de k de Gases y Líquidos con T y P

- Debido a la escasez de datos validados de k para fluidos, es preciso y frecuente estimar esta propiedad a partir de otros datos de la sustancia en cuestión.
- Se analizarán dos correlaciones para estimar el valor de k (paralelamente nos permite deducir la variación de esta propiedad con T y P).
- Se basan en el *principio de estados correspondientes* y son análogos a los presentados para la viscosidad.

Variación de k de Gases y Líquidos con T y P (2)



$$k_r = \frac{k}{k_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

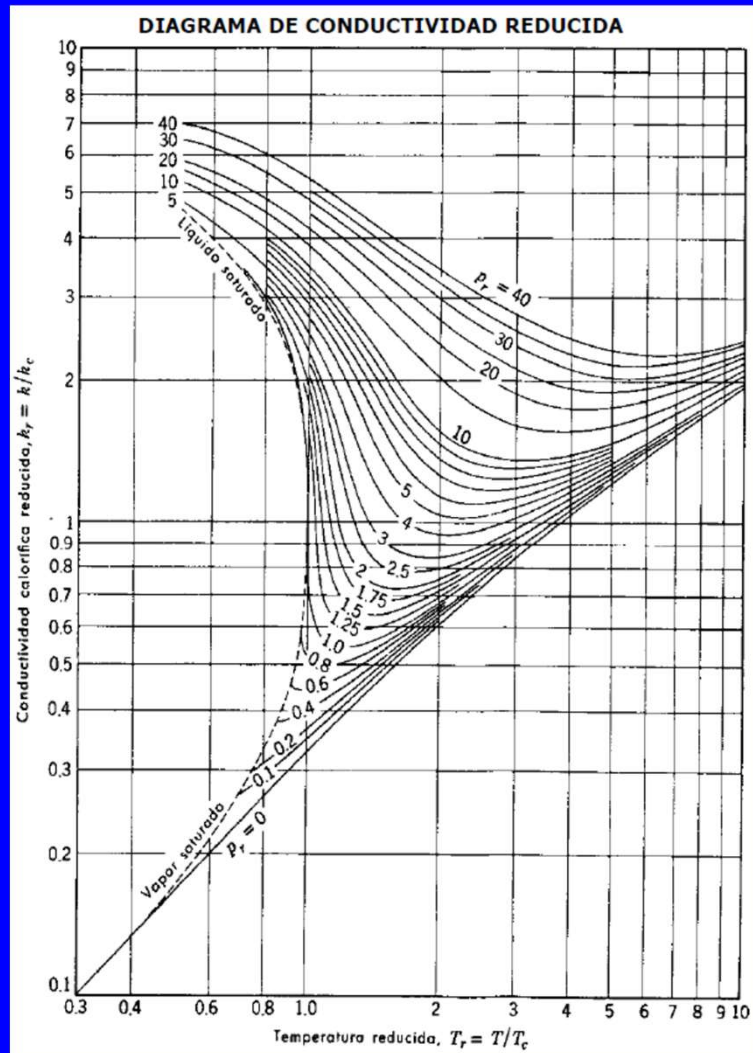
- Aun cuando fue desarrollada para gases monoatómicos, puede utilizarse como una aproximación para gases poliatómicos.

Para líquidos saturados, ¿qué le sucede a k ante un incremento de T ?

Para gases, ¿qué le sucede a k ante un incremento de T ?

Generalmente NO se dispone de valores experimentales de k_c ¿entonces?

Variación de k de Gases y Líquidos con T y P (3)



- 1.- Si se conoce el valor de k para el fluido para otras condiciones de T y P (cercanas a la que se está buscando) se lee la k_r y se determina k_c .
- 2.- Se utiliza el método para determinar k para gases a baja densidad y se procede como en el paso anterior.

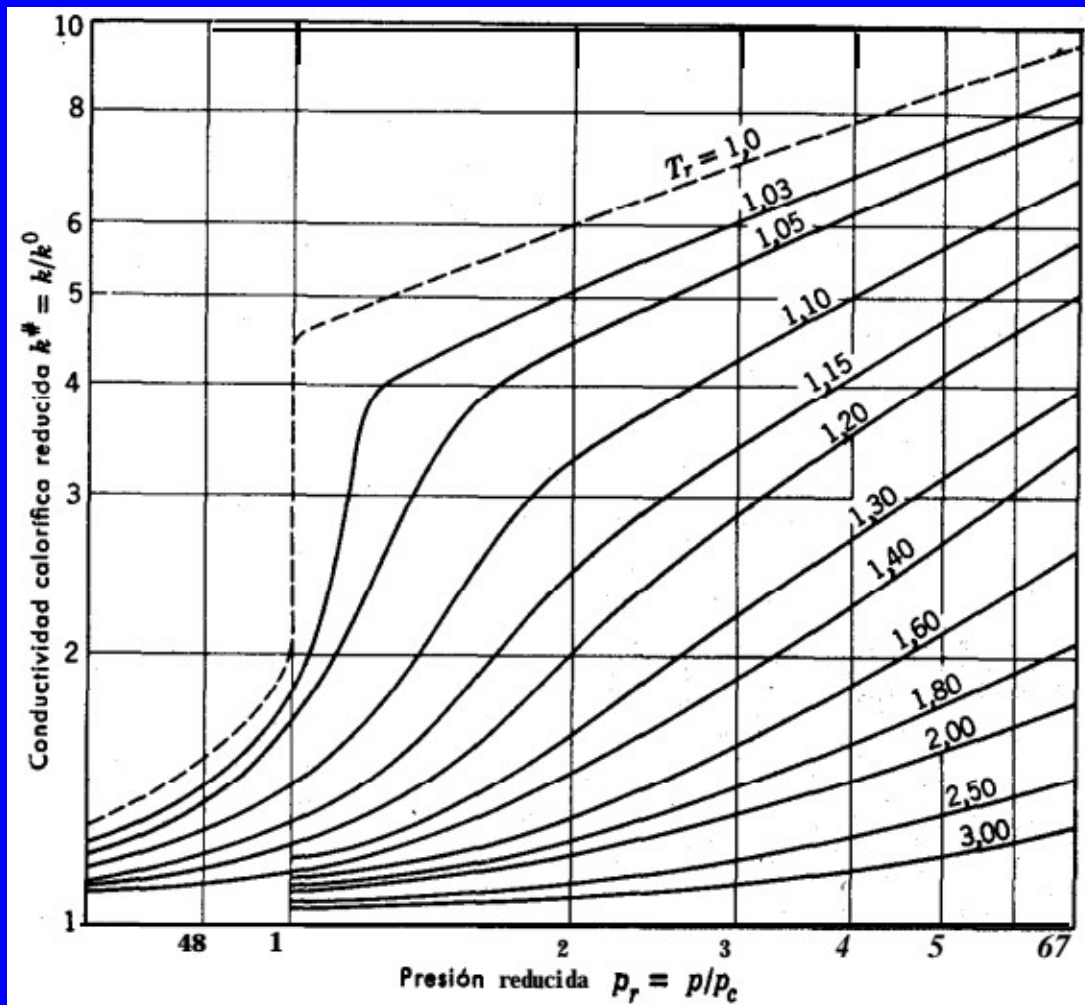
Variación de k de Gases y Líquidos con T y P (4)

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, ^e	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	226,	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,	—	—	—	—

Variación de k de Gases y Líquidos con T y P (5)

<i>Hidrocarburos:</i>								
CH ₄	16,04	3,822	137,	190,7	45,8	99,3	159,	158,0
C ₂ H ₂	26,04	4,221	185,	309,5	61,6	113,	237,	—
C ₂ H ₄	28,05	4,232	205,	282,4	50,0	124,	215,	—
C ₂ H ₆	30,07	4,418	230,	305,4	48,2	148,	210,	203,0
C ₃ H ₆	42,08	—	—	365,0	45,5	181,	233,	—
C ₃ H ₈	44,09	5,061	254,	370,0	42,0	200,	228,	—
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	58,12	—	—	425,2	37,5	255,	239,	—
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	58,12	5,341	313,	408,1	36,0	263,	239,	—
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	72,15	5,769	345,	469,8	33,3	311,	238,	—
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	86,17	5,909	413,	507,9	29,9	368,	248,	—
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100,20	—	—	540,2	27,0	426,	254,	—
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	114,22	7,451	320,	569,4	24,6	485,	259,	—
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	128,25	—	—	595,0	22,5	543,	265,	—
Ciclohexano	84,16	6,093	324,	553,	40,0	308,	284,	—
C ₆ H ₆	78,11	5,270	440,	562,6	48,6	260,	312,	—
<i>Otros compuestos orgánicos:</i>								
CH ₃ Cl	50,49	3,375	855,	416,3	65,9	143,	338,	—
CH ₂ Cl ₂	84,94	4,759	406,	510,	60,	—	—	—
CHCl ₃	119,39	5,430	327,	536,6	54,	240,	410,	—
CCl ₄	153,84	5,881	327,	556,4	45,0	276,	413,	—
C ₂ N ₂	52,04	4,38	339,	400,	59,	—	—	—
COS	60,08	4,13	335,	378,	61,	—	—	—
CS ₂	76,14	4,438	488,	552,	78,	170,	404,	—

Variación de k de Gases y Líquidos con T y P (6)



Conductividad
calorífica
reducida

$$k^{\#} = \frac{k}{k^0}$$

Conductividad
calorífica a
cierta T y P

Conductividad
calorífica a
misma T y P
ambiente

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

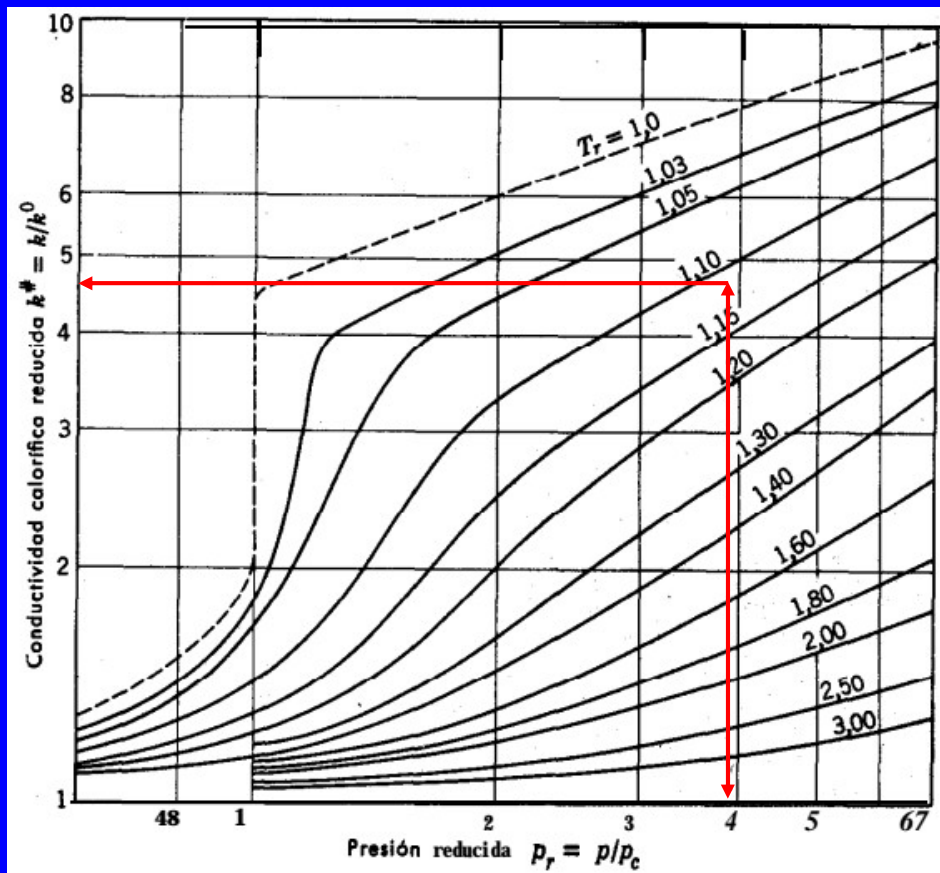
$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

k^0 puede ser un valor experimental o determinado por alguna correlación de gases a baja densidad

Ambos métodos introducen un error significativo en la determinación de k para gases poliatómicos.

Ejercicio

Estímese la conductividad calorífica del etano a 67.2 °C y 191 atm sabiendo que a esta temperatura y a la presión atmosférica, $k^0 = 0.0237 \text{ kcal h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ °C}^{-1}$.



$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$T_r = \frac{(67.2 + 273)K}{305.4K} = 1.11$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$P_r = \frac{191 \text{ atm}}{48.2 \text{ atm}} = 3.96$$

Localizando estas condiciones en la gráfica $k^\#$ vs p_r

$$k^\# = 4.7$$

$$k^\# = \frac{k}{k^0}$$

$$k = k^\# k^0$$

Ejercicio

Sustituyendo los valores:

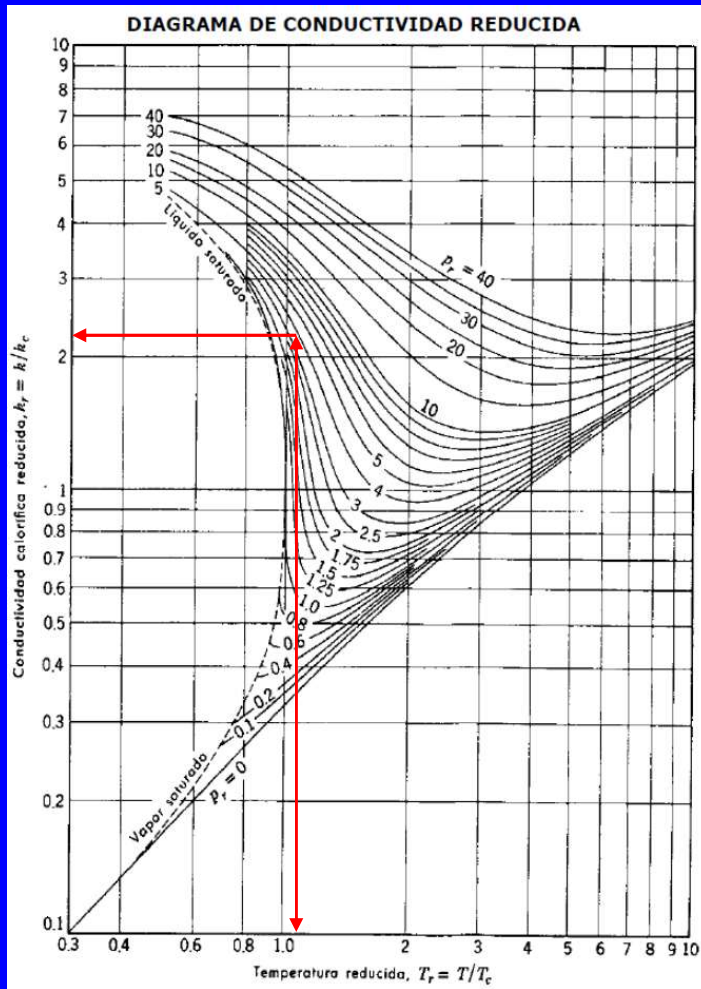
$$k = 4.7 \left(0.0237 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \right)$$

$$k = 0.111 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

¿Es posible utilizar la primer gráfica para el cálculo de k para estas condiciones?

Ejercicio

A partir del valor de k_c de la tabla:



$$T_r = 1.11$$

$$P_r = 3.96$$

$$k_r = 2.3$$

$$k_r = \frac{k}{k_c}$$

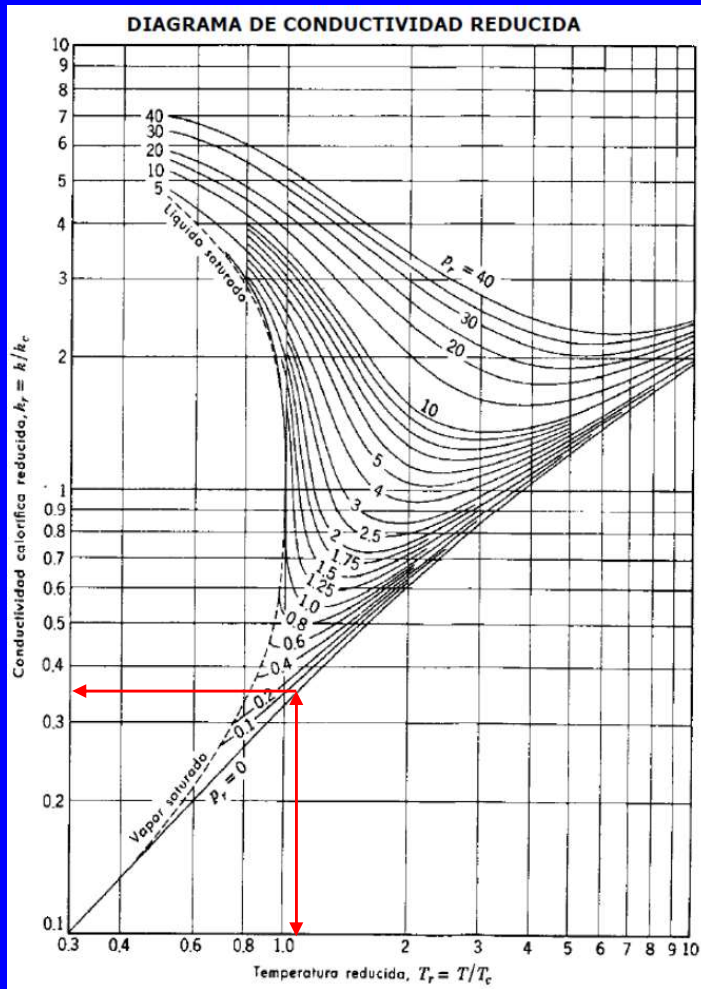
$$k = k_r k_c$$

$$k = 2.3 (203 \times 10^{-6} \text{ cal} \cdot \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$k = 467 \times 10^{-6} \text{ cal} \cdot \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Ejercicio

A partir del valor conocido de k^0 :



$$T_r = 1.11$$

$$P_r = \frac{1atm}{48.2atm}$$

$$P_r = 0.02$$

$$k_r = 0.36$$

$$k_r = \frac{k}{k_c}$$

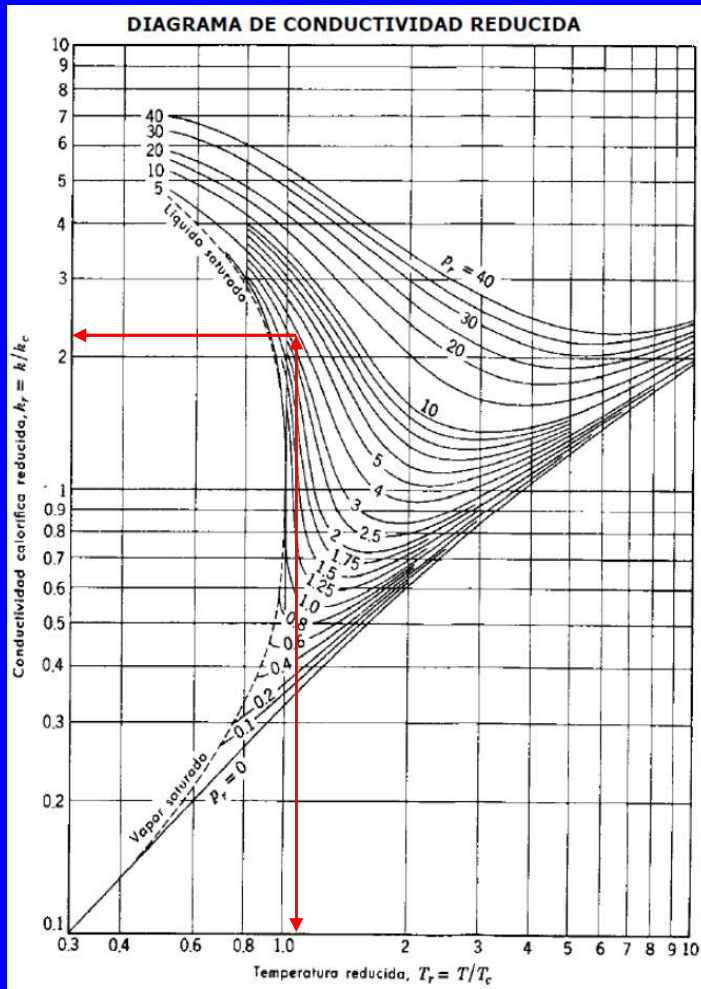
$$k_c = \frac{k}{k_r}$$

$$k_c = \frac{0.0237kcal \cdot h^{-1}m^{-1}^{\circ}C^{-1}}{0.36}$$

$$k_c = 0.0658kcal \cdot h^{-1}m^{-1}^{\circ}C^{-1}$$

Ejercicio

A partir del valor conocido de k^0 :



$$T_r = 1.11$$

$$P_r = 3.96$$

$$k_r = 2.3$$

$$k_r = \frac{k}{k_c}$$

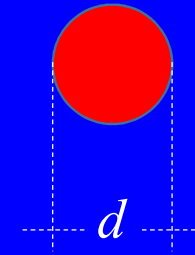
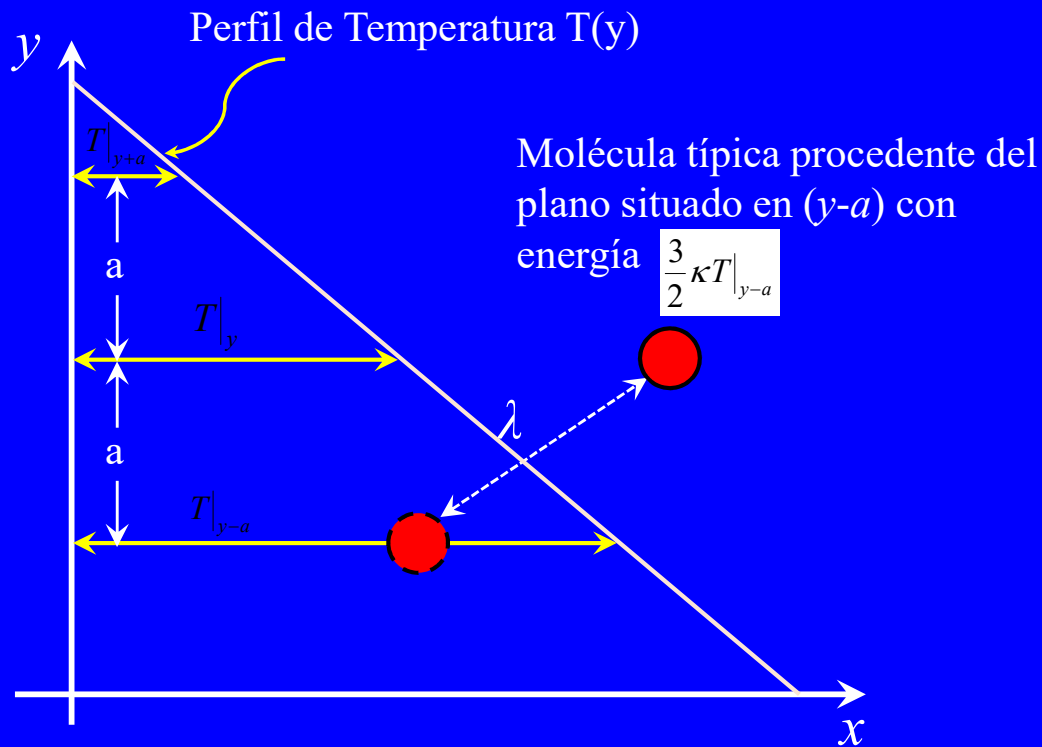
$$k = k_r k_c$$

$$k = 2.3(0.0658 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$$

$$k = 0.1534 \text{ kcal} \cdot \text{h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad

Deducción de la conductividad calorífica desde un punto de vista molecular:



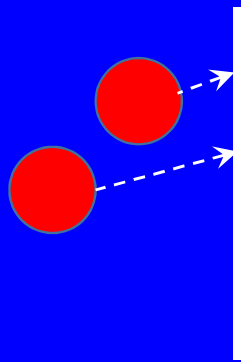
- Gas puro, moléculas esféricas, rígidas y que no se atraen.
- Diámetro, d ; masa, m ; concentración, n moléculas/unidad de volumen.
- El gas en conjunto se mantiene en reposo, sin embargo las moléculas se mueven a una velocidad \bar{u}

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$$

$$K = \frac{R}{N_A}$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (2)

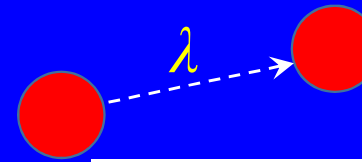
Deducción de la conductividad calorífica desde un punto de vista molecular:



*Superficie estacionaria en
contacto con el gas con área
unitaria*

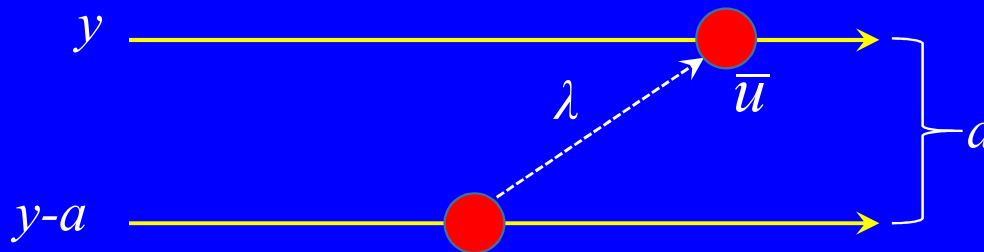
$$Z = \frac{1}{4} n \bar{u}$$

frecuencia de bombardeo



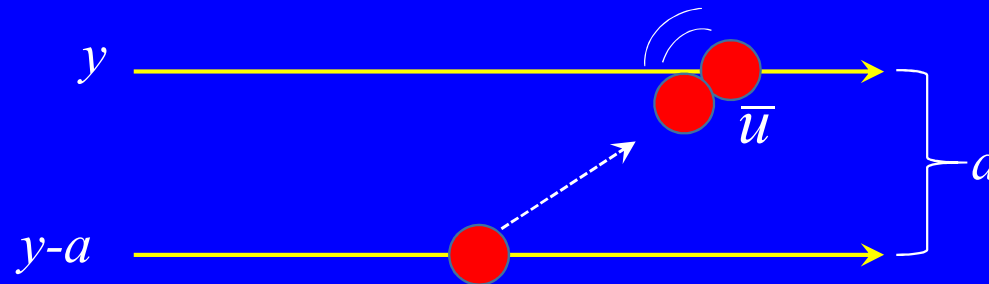
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2}$$

Camino libre medio



$$a = \frac{2}{3} \lambda$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (3)



La única forma que pueden intercambiar energía dos moléculas rígidas es por la energía de traslación, que está dada por:

Energía cinética
media de las
moléculas

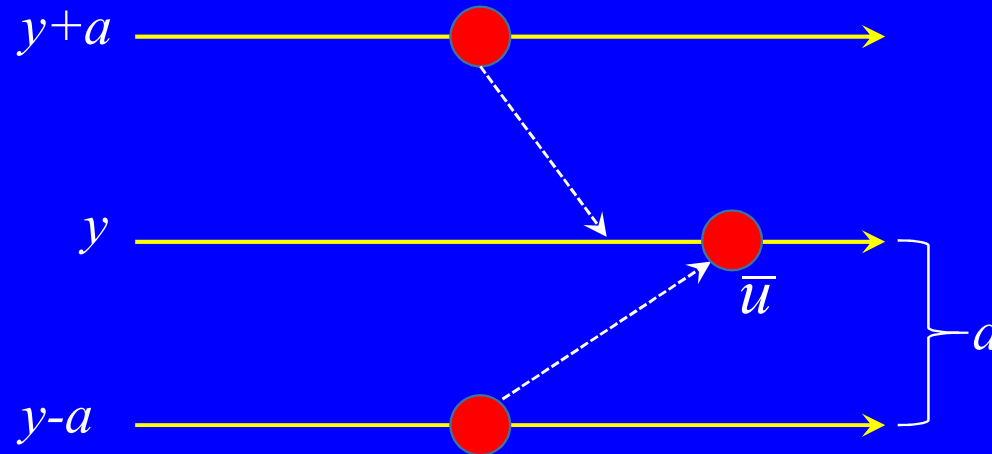
$$\frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \frac{3}{2} \kappa T$$

El calor específico molar a volumen constante del gas (monoatómico e ideal):

$$C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

$$\tilde{C}_v = \tilde{N} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right) = \frac{3}{2} R$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (4)



La densidad de flujo de calor q_y en el plano y resulta de la suma de las energías cinéticas medias de las moléculas que cruzan este plano en la dirección positiva de y y restando las energías cinéticas de las que cruzan en dirección negativa, es decir:

$$q_y = Z \frac{1}{2} m \bar{u}^2 \Big|_{y-a} - Z \frac{1}{2} m \bar{u}^2 \Big|_{y+a} = \frac{3}{2} \kappa Z (T|_{y-a} - T|_{y+a}) \quad \text{¿Válida bajo que suposiciones?}$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (5)

De acuerdo a las suposiciones anteriores puede escribirse:

$$T|_{y-a} = T|_y - \frac{2}{3} \lambda \frac{dT}{dy}$$

$$T|_{y+a} = T|_y + \frac{2}{3} \lambda \frac{dT}{dy}$$

Combinando las ecuaciones anteriores:

$$q_y = -\frac{1}{2} n \kappa \bar{u} \lambda \frac{dT}{dy}$$

Esta expresión ¿Es similar a cuál otra?

$$q_y = -k \frac{dT}{dy}$$

$$q_y = -\frac{1}{2} n \kappa \bar{u} \lambda \frac{dT}{dy}$$

$$k = \frac{1}{2} n \kappa \bar{u} \lambda = \frac{1}{3} \rho \hat{C}_v \bar{u} \lambda \text{ monoatómicos}$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (6)

Sustituyendo las definiciones de u y de λ en la expresión para k se tiene:

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

Conductividad calorífica para un gas diluido y de esferas rígidas

De acuerdo a esta expresión:

¿Cómo es la relación entre k y P ?

¿Cómo es la relación entre k y T ?

¿Es satisfactoria la relación entre k y T ?

Si no, ¿qué puede hacerse?

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (7)

La fórmula de Chapman-Enskog para k (gases monoatómicos a baja densidad a la temperatura T (K)):

$$k = 1.9891 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k} \quad \text{monoatómicos}$$

$$k [=] \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \sigma [=] \text{ \AA} \quad \Omega_k = \Omega_\mu$$

¿De dónde se obtienen los valores de Ω y σ ?

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (8)

Sustancia	M (g/mol)	σ (Å)	ϵ/κ (K)	T_c (K)	P_c (bar)	\tilde{V}_c (cm ³ /mol)
H ₂	2.016	2.827	59.7	33.2	13.0	65.1
He	4.003	2.551	10.22	5.19	2.27	57.4
Ne	20.183	2.820	32.8	44.4	27.6	41.6
Ar	39.948	3.542	93.3	150.8	48.7	74.9
Kr	83.800	3.655	178.9	209.4	55.0	91.2
Xe	131.300	4.047	231.0	289.7	58.4	118.4
Aire	28.964	3.711	78.6	132.4	37.0	86.7
N ₂	28.013	3.798	71.4	126.2	33.9	89.8
O ₂	31.999	3.467	106.7	154.6	50.4	73.4
H ₂ O	18.015	2.649	356	647.3	221.2	57.1
CO	28.010	3.690	91.7	132.9	35.0	93.2
CO ₂	44.010	3.941	195.2	304.1	73.8	93.9
COS	60.070	4.130	336.0	378.8	63.5	136.3
CS ₂	76.131	4.483	467.0	552	79.0	160
C ₂ N ₂	52.035	4.361	348.6	400	59.8	-
NH ₃	17.031	2.900	558.3	405.5	113.5	72.5
NO	30.006	3.492	116.7	180	64.8	57.7
N ₂ O	44.013	3.828	232.4	309.6	72.4	97.4
SO ₂	64.063	4.112	335.4	430.8	78.8	122.2
F ₂	37.997	3.357	112.6	144.3	52.2	66.3
Cl ₂	70.906	4.217	316.0	416.9	79.8	123.8
Br ₂	159.808	4.296	507.9	588	103	127.2
I ₂	253.82	5.160	474.2	819	-	-

HF	20.006	3.148	330.0	461	64.8	69.2
HCl	36.461	3.339	344.7	324.7	83.1	80.9
HBr	80.912	3.353	449.0	363.2	85.5	-
HI	127.912	4.211	288.7	424.0	83.1	-
HCN	27.026	3.630	569.1	456.7	53.9	138.8
H ₂ S	34.080	3.623	301.1	373.2	89.4	98.6
SF ₆	146.054	5.128	222.1	318.7	37.6	198.8
UF ₆	352.018	5.967	236.8	505.8	46.6	250.0
Hg	200.61	2.969	750.0	1765	1510	42.7
CH ₄	16.043	3.758	148.6	190.4	46.0	99.2
C ₂ H ₆	30.070	4.443	215.7	305.4	48.8	148.3
C ₂ H ₄	28.054	4.163	224.7	282.4	50.4	130.4
C ₂ H ₂	26.038	4.033	231.8	308.3	61.4	112.7
C ₃ H ₈	44.094	5.118	237.1	369.8	42.5	203
CH ₃ -CH=CH ₂	42.081	4.678	298.9	364.9	46.0	181
CH ₃ -C≡CH	40.065	4.761	251.8	402.4	56.3	164
n-C ₄ H ₁₀	58.124	4.687	531.4	425.2	38.0	255
iso-C ₄ H ₁₀	58.124	5.278	330.1	408.2	36.5	263
n-C ₅ H ₁₂	72.151	5.784	341.1	469.7	33.7	304
C(CH ₃) ₄	72.151	6.464	193.4	433.8	32.0	303
n-C ₆ H ₁₄	86.178	5.949	399.3	507.5	30.1	370
ciclopropano	42.081	4.807	248.9	397.8	54.9	163
ciclohexano	84.162	6.182	297.1	553.5	40.7	308
benceno	78.114	5.349	412.3	562.2	48.9	259
CH ₃ -OH	32.042	3.626	481.8	512.6	80.9	118.0
C ₂ H ₅ -OH	46.069	4.530	362.6	513.9	61.4	167.1

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (8)

T^*	$\Omega_\mu=\Omega_k$	$\Omega_{\mathcal{E}}$	T^*	$\Omega_\mu=\Omega_k$	$\Omega_{\mathcal{E}}$	T^*	$\Omega_\mu=\Omega_k$	$\Omega_{\mathcal{E}}$
0.25	3.0353	2.8611	1.65	1.2633	1.1544	4.1	0.9637	0.8801
0.30	2.8458	2.6502	1.70	1.2486	1.1412	4.2	0.9587	0.8753
0.35	2.6791	2.4705	1.75	1.2347	1.1287	4.3	0.9539	0.8708
0.40	2.5316	2.3164	1.80	1.2216	1.1168	4.4	0.9493	0.8664
0.45	2.4003	2.1832	1.85	1.2092	1.1056	4.5	0.9448	0.8622
0.50	2.2831	2.0675	1.90	1.1975	1.0950	4.6	0.9406	0.8581
0.55	2.1781	1.9664	1.95	1.1865	1.0849	4.7	0.9365	0.8541
0.60	2.0839	1.8776	2.00	1.1760	1.0754	4.8	0.9326	0.8503
0.65	1.9991	1.7993	2.1	1.1565	1.0576	4.9	0.9288	0.8467
0.70	1.9226	1.7299	2.2	1.1388	1.0413	5.0	0.9252	0.8431
0.75	1.8535	1.6680	2.3	1.1227	1.0265	6.0	0.8948	0.8128
0.80	1.7909	1.6127	2.4	1.1079	1.0129	7.0	0.8719	0.7895
0.85	1.7341	1.5630	2.5	1.0943	1.0004	8.0	0.8535	0.7707
0.90	1.6825	1.5181	2.6	1.0817	0.9888	9.0	0.8382	0.7551
0.95	1.6354	1.4774	2.7	1.0700	0.9781	10	0.8249	0.7419
1.00	1.5925	1.4405	2.8	1.0591	0.9681	12	0.8026	0.7201
1.05	1.5533	1.4067	2.9	1.0489	0.9588	14	0.7844	0.7026
1.10	1.5173	1.3758	3.0	1.0394	0.9500	16	0.7690	0.6879
1.15	1.4843	1.3474	3.1	1.0304	0.9418	18	0.7556	0.6753
1.20	1.4539	1.3212	3.2	1.0220	0.9341	20	0.7439	0.6643
1.25	1.4259	1.2971	3.3	1.0141	0.9268	25	0.7196	0.6416
1.30	1.4000	1.2746	3.4	1.0066	0.9199	30	0.7003	0.6236
1.35	1.3760	1.2538	3.5	0.9995	0.9133	35	0.6844	0.6087
1.40	1.3538	1.2344	3.6	0.9927	0.9071	40	0.6710	0.5962
1.45	1.3331	1.2163	3.7	0.9864	0.9012	50	0.6491	0.5758
1.50	1.3139	1.1993	3.8	0.9803	0.8956	75	0.6111	0.5405
1.55	1.2959	1.1834	3.9	0.9745	0.8902	100	0.5855	0.5167
1.60	1.2791	1.1685	4.0	0.9690	0.8850	150	0.5512	0.4850

$$T^* = \frac{KT}{\varepsilon}$$

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon / K}$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (9)

$$k = 1.9891 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k}$$

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$$

$$k = \frac{15}{4} \frac{R}{M} \mu = \frac{5}{2} \hat{C}_v \mu \quad \text{monoatómicos}$$

¿Sirven las relaciones anteriores para el cálculo de k para gases poliatómicos?, ¿por qué?, ¿entonces?

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (10)

Método semiempírico de Eucken para el intercambio de energía en gases poliatómicos. Con este método, k se define como:

$$k = \left(\hat{C}_p + \frac{5}{4} \frac{R}{M} \right) \mu \quad \text{Poliatómicos}$$

¿puede usarse esta ecuación para gases monoatómicos?

$$\text{Pr} = \frac{\hat{C}_p \mu}{k} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_p + 1.25R} \quad \text{Poliatómicos}$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de los Gases a Baja Densidad (12)

Comparación de valores de Pr para diversos gases :

Gas	$T(^{\circ}K)$	$\frac{\hat{C}_p \mu}{k}$ de la Ec. 8.3-16	$\frac{\hat{C}_p \mu}{k}$ a partir de valores ex- perimentales de \hat{C}_p , μ , y k
Ne ^b	273,2	0,667	0,66
Ar ^b	273,2	0,667	0,67
H ₂	90,6	0,68	0,68
	273,2	0,73	0,70
	673,2	0,74	0,65
N ₂	273,2	0,74	0,73
O ₂	273,2	0,74	0,74
Aire	273,2	0,74	0,73
c o	273,2	0,74	0,76
N O	273,2	0,74	0,77
Cl ₂	273,2	0,76	0,76
H ₂ O	373,2	0,77	0,94
	673,2	0,78	0,90
CO ₂	273,2	0,78	0,78
SO ₂	273,2	0,79	0,86
NH ₃	273,2	0,77	0,85
C ₂ H ₄	273,2	0,80	0,80
C ₂ H ₆	273,2	0,83	0,77
CHCl ₃	273,2	0,86	0,78
CCl ₄	273,2	0,89	0,81

Teoría de la Conductividad Calorífica para Mezclas Gaseosas

Se ha extendido la teoría anterior para mezclas gaseosas, siendo k_{mezcla} :

$$k_{mezcla} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i k_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}}$$

Siendo:

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

error aproximado en el cálculo de k de mezclas gaseosas del 4%

Problema

Calcular la conductividad calorífica del neón a 373.2 K y 1 atm

De acuerdo a la Tabla, los valores de M , σ y ε/K son:

$$\sigma = 2.820 \text{ A}$$

$$\varepsilon / K = 32.8 K$$

$$M = 20.183 \text{ g/mol}$$

y:

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon / K} = \frac{373.2 K}{32.8 K} = 11.37$$

A partir de los valores de la segunda tabla e interpolando se obtiene:

$$\Omega_k = 0.8096$$

Problema

Sustituyendo los valores en la ecuación de Chapman-Enskog:

$$k = 1.9891 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k}$$

$$k = 1.9891 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{373.2/20.183}}{(2.820)^2 (0.8096)}$$

$$k = 1.3285 \times 10^{-4} \text{ cal} \cdot \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Problema

Calcular la conductividad calorífica del oxígeno molecular a 300 K y baja presión.

El uso de la ecuación de Chapman-Enskog en el cálculo de la conductividad calorífica para un gas poliatómico conduce a errores significativos; sin embargo la ecuación correspondiente a la viscosidad puede ser utilizada para el cálculo de μ y relacionar esta propiedad con la conductividad calorífica del gas.

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_{\mu}}$$

De acuerdo a la tabla, los valores de M , σ y ε/K son:

$$\sigma = 2.820 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon / K = 32.8 K$$

$$M = 20.183 \text{ g/mol}$$

Problema

Sustituyendo los valores en la ecuación de Chapman-Enskog:

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{(32) \cdot (300)}}{(3.467)^2 (1.0591)}$$

$$\mu = 2.055 \times 10^{-4} g \cdot cm^{-1} s^{-1}$$

A partir de la relación de Eucken entre μ y k , se tiene que:

$$k = \left(\hat{C}_p + \frac{5}{4} \frac{R}{M} \right) \mu$$

$$\tilde{C}_p \approx \frac{7}{2} R$$

$$\tilde{C}_p = 7.027 cal \cdot mol^{-1} K^{-1}$$

Problema

Sustituyendo los valores:

$$k = (7.027 + 2.484) \frac{(2.055 \times 10^{-4})}{32}$$

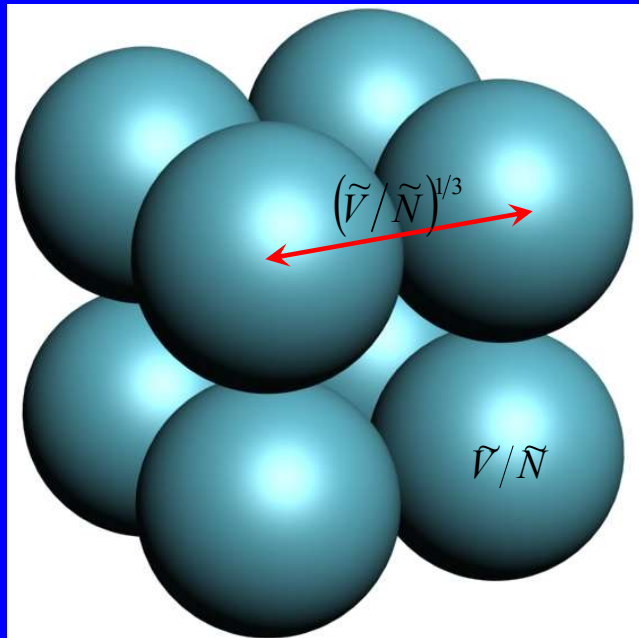
$$k = 6.11 \times 10^{-5} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Problema

Predecir la conductividad calorífica de la siguiente mezcla gaseosa a 1 atm y 293 K, a partir de los datos que se indican para los componentes puros a 1 atm y 293 K:

Componentes	i	Fracción molar, X_i	Peso Molecular, M_i	$\mu_i \times 10^7$ (g cm ⁻¹ s ⁻¹)	$k_i \times 10^7$ (cal cm ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)
CO ₂	1	0.133	44.010	1462	383
O ₂	2	0.039	32.000	2031	612
N ₂	3	0.828	28.016	1754	627

Teoría de la Conductividad Calorífica de Líquidos



Bridgman (1923) propuso una teoría para el transporte de energía en líquidos puros.

La energía se transfiere de un plano a otro contiguo a la velocidad del sonido v_s .

La teoría se basa en una nueva interpretación de la correspondiente a la de gases de esfera rígida:

$$k = \frac{1}{3} \rho \hat{C}_v \bar{u} \lambda = \rho \hat{C}_v |\bar{u}| a$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de Líquidos (2)

Se conoce que el calor específico a volumen constante de un líquido monoatómico es el mismo que el de un sólido a temperatura elevada, es decir:

$$\rho \hat{C}_v = 3 \left(\frac{\tilde{N}}{\tilde{V}} \right) \kappa$$

La velocidad media molecular en la dirección y es sustituida por la velocidad del sonido y la distancia a que recorre la energía en cada colisión se toma igual a la separación de la red e igual a $a = (\tilde{V}/\tilde{N})^{1/3}$ entonces:

$$k = \rho \hat{C}_v |\bar{u}| a$$

$$k = 3 \left(\frac{\tilde{N}}{\tilde{V}} \right)^{2/3} \kappa v_s$$

Ecuación de Bridgman

Teoría de la Conductividad Calorífica de Líquidos (3)

Los datos experimentales muestran una buena concordancia con los obtenidos a partir de la ecuación de Bridgman; sin embargo el coeficiente 3 resulta muy elevado, siendo una forma más apropiada:

$$k = 2.80 \left(\frac{\tilde{N}}{\tilde{V}} \right)^{2/3} \kappa v_s$$

Esta ecuación es válida para la condición de que la densidad es bastante mayor que la densidad crítica (se supone que las moléculas viajan en una “jaula compacta” formada por las moléculas próximas).

Para fluidos poliatómicos la suposición de que $C_v = 3K$ es insuficiente para este tipo de líquido a temperatura ambiente y más elevadas.

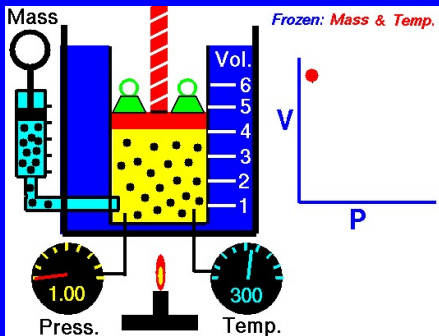
Teoría de la Conductividad Calorífica de Líquidos (4)

La velocidad del sonido de baja frecuencia, v_s viene dada por la ecuación:

$$v_s = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T}$$

¿De dónde se obtiene $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$?

¿Cómo es $\frac{C_p}{C_v}$ en la mayoría de los líquidos?



Problema

La densidad del CCl_4 líquido a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y a 1 atm es 1.595 g cm^{-3} y su compresibilidad $\rho^{-1}(\partial\rho/\partial P)_T$ es $90.7 \times 10^{-6}\text{ atm}^{-1}$. ¿Cuál es su conductividad calorífica?

La compresibilidad en la forma requerida para el cloroformo, es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\rho[\rho^{-1}(\partial\rho/\partial P)_T]} = \frac{1}{1.595(90.7 \times 10^{-6})}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 6.91 \times 10^3 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1.0133 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 7.00 \times 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

Problema

Suponiendo que $C_p/C_v = 1.0$ y sustituyendo en la ecuación de v_s :

$$v_s = \sqrt{(1.00)(7.00 \times 10^9)} = 8.37 \times 10^4 \text{ cm} / \text{s}$$

El volumen molar del cloroformo es:

$$\tilde{V} = M / \rho = 153.84 / 1.595 = 96.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación de Bridgman, resulta:

$$k = 2.80 \left(\frac{6.023 \times 10^{23}}{96.5} \right)^{2/3} (1.3805 \times 10^{-16}) (8.37 \times 10^4) = 1.10 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Problema

$$1\text{erg} = 2.389 \times 10^{-8} \text{cal}$$

$$k = 2.62 \times 10^{-4} \text{cal} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Teoría de la Conductividad Calorífica de Sólidos

Las conductividades de sólidos deben ser determinadas experimentalmente, dado que dependen de numerosos factores que son difíciles de medir o predecir:

- Sólidos porosos: fracción del sólido ocupado por los huecos, tamaño de poro y fluido contenido en ellos.
- Materiales cristalinos: tipo de fases y tamaño de los cristales.
- Materiales amorfos: grado de orientación molecular.



Teoría de la Conductividad Calorífica de Sólidos (2)

En general:

- Los metales son mejores conductores de calor que los no metales.
- Sólidos porosos secos son muy malos conductores del calor (buenos aisladores).
- Materiales cristalinos son mejores conductores de calor que los materiales amorfos.
- La conductividad calorífica de los metales disminuye con la temperatura. Los no metales se comportan en sentido inverso.

Teoría de la Conductividad Calorífica de Sólidos (3)

La relación más sobresaliente para la conductividad calorífica es la ecuación de Wiedemann, Franz y Lorenz:

$$\frac{k}{k_e T} = L$$

Donde L es la constante de Lorenz varía entre 22 y $29 \times 10^{-9} \text{ V} \cdot \text{K}^{-2}$. Aumenta entre 10 y 20% por cada 1000°C . Para temperaturas muy bajas, los metales se vuelven superconductores de la electricidad pero no del calor (L depende directamente de T)

¿Es aplicable esta ecuación para todo tipo de sólidos?