

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

FACULTAD DE CIENCIAS

**TERMODINÁMICA DE PROCESOS
IRREVERSIBLES:
EL PROCESO DE
CENTRIFUGACIÓN**

Proyecto Fin de Grado

Autor:
Jonás Herrero Laborda

Septiembre 2020

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	2
2. ECUACIÓN DE LAMM	5
2.1. Interpretación física de la ecuación de Lamm	5
2.2. Solución de la ecuación de Lamm para un coeficiente de difusión no nulo	7
3. ECUACIÓN DE SVEDBERG	9
3.1. Ecuación de balance entrópico	9
3.2. Sistema en rotación	13
3.2.1. Determinación de las fuerzas termodinámicas	13
3.2.2. Estado de no equilibrio	15
4. SIMULACIÓN DEL PROGRAMA	19
4.1. Coeficiente de difusión nulo	19
4.2. Coeficiente de difusión no nulo	21
4.2.1. Solución de la ecuación de Lamm para el estado estacionario	22
4.2.2. Simulación del proceso	23
Bibliografía	25

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar un modelo teórico que nos permita determinar la concentración de soluto en una disolución de dos componentes (sólido y disolvente) sometida a rotación en función de la posición y del tiempo, y posteriormente diseñar un algoritmo que calcule dicha concentración numéricamente puesto que tal y como se verá, la ecuación hallada no es resoluble analíticamente.

El sistema consta de un sector circular con su vértice fijo en el eje de rotación el cual gira con velocidad angular $\vec{\omega}$, dicho sector circular está manteniendo un ángulo α y está acotado por las posiciones radiales r_{min} , r_{max} y por las alturas z_{min} y z_{max} (coordenadas cilíndricas). Para llegar a la ecuación final se estudiará el flujo de masa que atraviesa la sección transversal al cilindro en una posición radial \vec{r} , que por simetría en coordenadas cilíndricas sólo dependerá de r (no habrá dependencia con φ ni con z). Para determinar dicho flujo de materia partiremos del principio de conservación de la masa considerando dos contribuciones distintas al mismo, la fuerza centrífuga característica de los sistemas en rotación y la difusión presente en toda disolución con un gradiente de concentración del sólido.

$$\frac{\partial}{\partial t}c(r,t) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}[rD\frac{\partial}{\partial r}c(r,t) - sc\omega^2r^2] \quad (1.1)$$

De esta forma despejaremos la expresión 1.1, conocida como ecuación de Lamm, la cual nos proporciona el valor de la concentración de soluto $c(r,t)$ en función de la posición radial r y el tiempo t , con D y s los coeficientes de difusión y sedimentación respectivamente, este último expresa el cociente entre la velocidad y la aceleración radiales que experimenta el sólido al alcanzar el equilibrio mecánico por compensación entre la fuerza centrífuga y la viscosa. Esta ecuación no tiene solución analítica conocida debido a la problemática que generan sus derivadas parciales, sin embargo si consideramos un coeficiente de difusión nulo (es decir, despreciando el flujo generado por difusión) sí es posible resolver analíticamente la ecuación resultante:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -s\omega^2[2c + r\frac{\partial c}{\partial r}] \quad (1.2)$$

Esta ecuación se resolverá mediante el método de curvas características, el cual se basa en encontrar una curva en el dominio en el que trabajamos para la cual la ecuación 1.2 con derivadas parciales de varios parámetros se transforma en una ecuación diferencial ordinaria, dependiente de una sola variable haciendo uso además de las condiciones de contorno.

$$c(r, t) = c_0 e^{-2s\omega^2 t} \quad \text{para} \quad r_0 e^{s\omega^2 t} < r \quad (1.3)$$

$$c(r, t) = 0 \quad \text{para} \quad r < r_0 e^{s\omega^2 t} \quad (1.4)$$

Siendo c_0 la concentración inicial para todo r . Esta solución, pese a ser válida no nos proporciona un resultado satisfactorio ya que no se corresponde con los datos experimentales.

El siguiente paso será encontrar una expresión que nos relacione el coeficiente de sedimentación con el coeficiente de difusión. Para ello determinaremos mediante el segundo principio de la termodinámica la entropía de un sistema general asumiendo que esta depende de dos componentes distintas, el flujo de entropía intercambiado con el entorno $\vec{J}_{s,\text{total}}$ y la fuente de entropía interna σ , lo cual se cumple no solo para el sistema macroscópico sino también para cualquier volumen infinitesimal del mismo. Haciendo uso además de los principios de conservación de masa y de energía llegaremos a la ecuación de balance entrópica que determina σ en función de los distintos flujos de parámetros extensivos (flujo de calor, flujo de masa...) y de los gradientes de parámetros intensivos también llamadas fuerzas termodinámicas (temperatura, potencial químico...):

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}'_q \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[(\vec{\nabla} \mu_k)_T - \vec{F}_k \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} \quad (1.5)$$

$$\vec{J}'_q = \vec{J}_q - \sum_{k=1}^n h_k \vec{J}_k \quad (1.6)$$

Siendo T la temperatura, \vec{J}_q el flujo de calor intercambiado con el entorno, \vec{J}_k el flujo de difusión de la componente k de la mezcla, μ_k el potencial químico, \vec{F}_k la fuerza externa sobre la componente k , $\mathbf{\Pi}$ el tensor que representa la viscosidad y \vec{v} la velocidad.

Para alcanzar la ecuación 1.5 se ha supuesto además la siguiente hipótesis: Aunque el sistema no se encuentre en equilibrio termodinámico, a nivel local sí se opera en situación de equilibrio para todas las partes infinitesimales del sistema.

Usando esta ecuación para nuestro sistema en rotación caracterizado por la fuerza externa $\vec{F}_k = \omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_k \wedge \vec{\omega}$, y aplicando una serie de aproximaciones y transformaciones podremos expresar σ en función de los flujos de difusión y gradientes del potencial químico de $n-1$ componentes de la mezcla, lo cual cobrará todo su significado al considerar una mezcla de dos componentes. Con todo esto, al aplicar la hipótesis de linealidad, que propone la dependencia lineal de los flujos irreversibles (flujo de difusión en nuestro caso) con las fuerzas termodinámicas que lo provocan, a nuestro modelo operando fuera del equilibrio termodinámico pero sí manteniendo equilibrio mecánico llegamos a la ecuación de Svedberg, que nos relaciona directamente los coeficientes de difusión y de sedimentación:

$$M_1 = s \frac{RT}{D(1 - \nu_1 \rho)} \quad (1.7)$$

Siendo M_1 y ν_1 son la masa molar y el volumen específico del soluto respectivamente.

Como se ha mencionado anteriormente la ecuación 1.1 no tiene solución analítica, por lo que se desarrollará un algoritmo que calcule la concentración de soluto en función de la posición y del tiempo. Para ello utilizaremos el método de Runge-Kutta, y una vez obtenidos los resultados numéricos por simulación, los compararemos con los valores teóricos para comprobar la validez del modelo desarrollado y del programa diseñado.

Capítulo 2

ECUACIÓN DE LAMM

2.1. Interpretación física de la ecuación de Lamm

En este apartado se mostrarán los conceptos físicos y los procesos matemáticos mediante los cuales se da forma a la ecuación de Lamm.

Para comprender este modelo debemos partir de una ley física sencilla pero muy útil, la conservación de la masa, que aplicaremos por medio del flujo de masa dentro del cilindro que conforma nuestra centrifugadora. Antes de emplear este principio asumimos que no se crea ni se destruye masa ya sea por medio de reacciones químicas o desintegraciones nucleares.

Para simplificar los cálculos se hará uso de coordenadas cilíndricas, ya que tenemos simetría tanto para la altura z como para la posición angular φ , de tal forma que únicamente vamos a trabajar con la posición radial r .

Introducimos ahora el concepto de densidad de corriente de masa \vec{J} , definido como la cantidad de masa que atraviesa la superficie unidad perpendicular al flujo por unidad de tiempo. Esta densidad de corriente de masa se dividirá en dos componentes debido a la aparición de dos fuerzas en nuestro sistema, una es la fuerza centrífuga:

$$\begin{aligned}\vec{F}_c &= m\omega^2 r \hat{r} \\ m &= \text{masa} \\ \omega &= \text{velocidad angular} \\ r &= \text{posición radial} \\ \hat{r} &= \text{dirección radial}\end{aligned}$$

La velocidad que esta fuerza proporcionará al soluto se obtiene a partir de una constante conocida como coeficiente de sedimentación s , la cual depende de la viscosidad y densidad del medio. Se define como el cociente entre la velocidad y la aceleración que experimenta el soluto una vez alcanzado el equilibrio mecánico entre la fuerza de centrifugación y las fuerzas viscosas, por lo tanto la velocidad será constante:

$$s = \frac{\|\vec{v}_c\|}{\|\vec{a}_c\|}$$

Así la velocidad originada por la fuerza centrífuga es:

$$\vec{v}_c = s\vec{a}_c = s\omega^2 r \hat{r}$$

De esta forma su contribución a la densidad de corriente será:

$$\begin{aligned}\vec{J}_{F_c} &= c s \omega^2 r \hat{r} \\ c &= \text{Concentración de soluto}\end{aligned}$$

La otra componente es la fuerza asociada al proceso de difusión, el cual tiende a equilibrar las concentraciones de soluto en toda la disolución debido al movimiento browniano de sus moléculas, por lo tanto surgirá como consecuencia de la aparición de un gradiente de concentración, su contribución viene dada por la primera ley de Fick:

$$\vec{J}_{F_{dif}} = -D(\vec{\nabla}c) = -D\left(\frac{\partial}{\partial r}c\right)\hat{r}$$

Siendo D el coeficiente de difusión, el cual nos indica la facilidad con la que las moléculas de soluto se desplazan dentro del disolvente. Así, la densidad de corriente nos queda finalmente:

$$\vec{J} = \vec{J}_{F_c} + \vec{J}_{F_{dif}} = s c \omega^2 r \hat{r} - D(\vec{\nabla}c) = [s c \omega^2 r - D\left(\frac{\partial}{\partial r}c\right)]\hat{r} \quad (2.1)$$

Ahora podemos calcular la cantidad de masa que atraviesa una superficie por unidad de tiempo integrando la densidad de corriente:

$$\frac{dm}{dt} = - \int_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$$

A continuación hacemos uso del teorema de la divergencia, el cual nos relaciona el flujo que atraviesa una superficie con la integral de su divergencia sobre el volumen que encierra dicha superficie:

$$\int_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dv$$

Antes de aplicar este teorema a nuestra densidad de corriente, primero calculamos su divergencia:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r \cdot J] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [s c \omega^2 r^2 - r D\left(\frac{\partial}{\partial r}c\right)]$$

Teniendo en cuenta que la masa la podemos expresar como la integral de la concentración en el volumen que trabajamos:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V c(r, t) dv = - \int_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dv = - \int_V \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [s c \omega^2 r^2 - r D\left(\frac{\partial}{\partial r}c\right)] dv$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c(r, t) dv = \int_V \frac{\partial}{\partial t} c(r, t) dv = - \int_V \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [s c \omega^2 r^2 - r D\left(\frac{\partial}{\partial r}c\right)] dv$$

Como el volumen de ambas integrales es el mismo podemos igualar los integrandos:

$$\frac{\partial}{\partial t} c = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [s c \omega^2 r^2 - r D\left(\frac{\partial}{\partial r}c\right)]$$

Llegamos de esta forma a la ecuación de Lamm, basada en un principio tan elemental como la conservación de la masa, introduciendo dos únicas fuentes de movimiento, la difusión y la fuerza centrífuga.

$$\frac{\partial}{\partial t}c(r, t) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [rD \frac{\partial}{\partial r}c(r, t) - sc(r, t)\omega^2 r^2] \quad (2.2)$$

2.2. Solución de la ecuación de Lamm para un coeficiente de difusión no nulo

Existen casos para los cuales los coeficientes de difusión son pequeños y los coeficientes de sedimentación grandes, esto ocurre para disoluciones en las que el soluto está formado por moléculas de gran tamaño. Dada esta condición podemos aproximar la ecuación de Lamm anulando el coeficiente de difusión, de tal forma que la única fuerza que interviene en el sistema es la centrífuga. La ecuación resulta ser:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -s\omega^2[2c + r\frac{\partial c}{\partial r}] \quad (2.3)$$

Con esta aproximación simplificamos enormemente la resolución de la ecuación de Lamm, la cual vamos a llevar a cabo por medio del método de curvas características.

De esta forma identificamos a 2.3 como una ecuación diferencial parcial (EDP) de primer orden definida en el dominio $U = (\mathbb{R}^+ \cup \{0\})^2$. Un punto $x \in U$ queda determinado por dos coordenadas que representaremos como r y t , las cuales interpretaremos como la posición radial con origen en el eje de rotación y el tiempo respectivamente.

Definimos ahora $c : U \rightarrow \mathbb{R}$ como las funciones dependientes de x y t que nos aportan posibles soluciones para 2.3, además deben satisfacer los siguientes resultados para los bordes de U :

$$\begin{aligned} c(r, t = 0) &= 0 \text{ para } r < r_0 \\ c(r, t = 0) &= c_0 \text{ para } r_0 < r \\ c(r, t) &= 0 \text{ para } r < r_0 \end{aligned}$$

Estas condiciones de contorno indican físicamente que para una posición radial menor que un valor dado r_0 la concentración es siempre nula y que la concentración inicial ($t = 0$) es uniforme en el resto del cilindro.

Una vez establecido el marco matemático en el que vamos a trabajar definimos una curva p como un conjunto de puntos tal que $p = \{\mathbf{x}(\lambda) = (r(\lambda), t(\lambda)) \in U\}$ con $\lambda \in \mathbb{R}$, siendo $r(\lambda)$ y $t(\lambda)$ funciones continuas en \mathbb{R} .

A continuación vamos a aplicar el método de curvas características mencionado anteriormente, el cual consiste en buscar curvas en U a lo largo de las cuales nuestra ecuación con derivadas parciales se reduce a una ecuación diferencial ordinaria (EDO) más sencilla de resolver, identificando la curva exacta usando las condiciones de contorno.

Para encontrar la fórmula general de dichas curvas hacemos uso de la de la derivada de c :

$$\frac{dc}{d\lambda} = \frac{\partial c}{\partial r} \cdot \frac{dr}{d\lambda} + \frac{\partial c}{\partial t} \cdot \frac{dt}{d\lambda}$$

Comparando esta ecuación con 2.3 obtenemos los siguientes valores para las derivadas de r , t y c :

$$\begin{aligned}\frac{dt}{d\lambda} &= 1 \\ \frac{dr}{d\lambda} &= s\omega^2 r \\ \frac{dc}{d\lambda} &= -2s\omega^2 c\end{aligned}$$

Integrando las ecuaciones anteriores hallamos las funciones r , t y c :

$$\begin{aligned}t &= \int d\lambda = \lambda \Rightarrow t = \lambda \\ \int \frac{dr}{r} &= \int s\omega^2 d\lambda \Rightarrow \ln \frac{r}{r_a} = s\omega^2 \lambda \Rightarrow r = r_a e^{s\omega^2 \lambda} \Rightarrow r = r_a e^{s\omega^2 t} \\ \int \frac{dc}{c} &= \int -2s\omega^2 d\lambda \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -2s\omega^2 \lambda \Rightarrow c = c_0 e^{-2s\omega^2 \lambda} \Rightarrow c = c_0 e^{-2s\omega^2 t} \\ r_a &= r(t=0)\end{aligned}$$

Así obtenemos la expresión general de nuestra curva \mathbf{x} :

$$\mathbf{x}(t) = (r(t), t) = (r_a e^{s\omega^2 t}, t)$$

Siendo $r_a = re^{-s\omega^2 t}$ la constante que identificará nuestra curva exacta. Retomando las condiciones de contorno, en el instante $t = 0$ para el cual $r(t = 0) = r_a e^{s\omega^2 0} = r_a$ tenemos:

$$\begin{aligned}c(r_a, t = 0) &= 0 \text{ para } r_a < r_0 \\ c(r_a, t = 0) &= c_0 \text{ para } r_a > r_0\end{aligned}$$

Para cualquier otro instante $r_a = re^{-s\omega^2 t}$, y para que las condiciones iniciales se sigan cumpliendo tenemos que:

$$\begin{aligned}c(r, t) &= 0 \text{ para } r_a < r_0 \Rightarrow re^{-s\omega^2 t} < r_0 \Rightarrow r < r_0 e^{s\omega^2 t} \\ c(r, t) &= c_0 e^{-2s\omega^2 t} \text{ para } r_a > r_0 \Rightarrow re^{-s\omega^2 t} > r_0 \Rightarrow r > r_0 e^{s\omega^2 t}\end{aligned}$$

Finalmente la concentración es:

$$c(r, t) = c_0 e^{-2s\omega^2 t} \quad \text{para} \quad r_0 e^{s\omega^2 t} < r \quad (2.4)$$

$$c(r, t) = 0 \quad \text{para} \quad r < r_0 e^{s\omega^2 t}$$

De esta manera tenemos que la expresión 2.4 es la solución a la ecuación de Lamm para el coeficiente de difusión nulo. Este resultado nos proporciona una primera aproximación sencilla sobre el comportamiento del soluto.

Sin embargo, este tratamiento no representa eficazmente la evolución de la concentración de soluto, ya que no se asemeja a los valores obtenidos experimentalmente. Esto se debe a que los flujos de masa provocados por difusión en realidad no son despreciables frente a los flujos provocados por la fuerza centrífuga. Además esta solución asume que el tubo tiene longitud infinita. Por todo ello recurriremos a la simulación numérica para resolver la ecuación de Lamm.

Capítulo 3

ECUACIÓN DE SVEDBERG

3.1. Ecuación de balance entrópico

Nuestro objetivo ahora es establecer una relación directa entre los dos flujos que intervienen en nuestro sistema, el provocado por la difusión y el flujo causado por la fuerza centrífuga. Para conseguirlo vamos a estudiar el sistema desde un punto de vista puramente termodinámico, haciendo uso además de dos principios elementales de la física como son la conservación de la masa y la conservación de la energía. El primero, representado por la ecuación 3.1¹, nos servirá para relacionar la concentración de soluto con el flujo de difusión, mientras que el segundo, representado por la ecuación 3.2², nos ayudará a definir la entropía interna del sistema en función de los distintos flujos intercambiados con el entorno y de los parámetros internos.

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k \quad (3.1)$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{d\nu}{dt} - \nu \bar{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} + \nu \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k \quad (3.2)$$

Donde ρ es la densidad total del medio, $c_k = \rho_k/\rho$ es la concentración de la componente k de la mezcla, \vec{J}_k es el flujo de difusión de la componente k de la mezcla definido como $\vec{J}_k = \rho_k(\vec{v}_k - \vec{v}_{CM})$ con \vec{v}_{CM} la velocidad del centro de masas tal que $\vec{v}_{CM} = \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k \vec{v}_k}{\rho}$, ν es el volumen específico, \vec{v} es la velocidad, u es la energía interna por unidad de masa, dq es la cantidad de calor absorbida por unidad de masa, p y $\bar{\Pi}$ son la presión escalar y tensorial que nos definen la presión total tal que $\bar{P} = p\bar{U} + \bar{\Pi}$ con \bar{U} la matriz unidad, y \vec{F}_k es la fuerza por unidad de masa ejercida sobre la componente k de la mezcla.

También va a ser fundamental el segundo principio de la termodinámica para poder definir la entropía interna del sistema en función de los distintos flujos de los parámetros extensivos (flujo de calor, difusión, etc) y de los gradientes de los parámetros intensivos (temperatura, presión, etc), estructurando así nuestra ecuación en base a variables que podemos anular en función de si trabajamos dentro o fuera del equilibrio.

¹La obtención de esta ecuación se detalla en el apéndice A

²La obtención de esta ecuación se detalla en el apéndice B

En primer lugar vamos a implementar la ecuación de balance entrópica, para la cual asumimos que la entropía total de nuestro sistema varía en función de dos términos distintos, uno basado en la cantidad de entropía que suministra el entorno al sistema d_eS , y el otro hace referencia a la generación de entropía interna del propio sistema d_iS . d_eS puede adoptar un valor negativo, positivo o nulo dependiendo de la relación entre el sistema y su entorno, mientras que d_iS siempre será mayor o igual que cero por la segunda ley de la termodinámica. Así tenemos:

$$dS = d_eS + d_iS \quad (3.3)$$

$$d_iS \geq 0$$

Definimos ahora los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned} S &= \int_V \rho s dV \\ \frac{d_eS}{dt} &= - \int_{\Omega} \vec{J}_{s,total} \cdot d\vec{\Omega} \\ \frac{d_iS}{dt} &= \int_V \sigma dV \end{aligned}$$

Donde s es la entropía por unidad de masa, ρ es la densidad de masa, $\vec{J}_{s,total}$ es la cantidad de entropía por unidad de área y tiempo que abandona el sistema (flujo de entropía entre el sistema y su entorno), y σ es la fuente de entropía interna por unidad de volumen. Con estas variables podemos escribir 3.1 de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho s dV = - \int_{\Omega} \vec{J}_{s,total} \cdot d\vec{\Omega} + \int_V \sigma dV$$

$$\int_V \frac{\partial \rho s}{\partial t} dV + \int_{\Omega} \vec{J}_{s,total} \cdot d\vec{\Omega} - \int_V \sigma dV = 0$$

Recurriendo al teorema de la divergencia:

$$\int_V \frac{\partial \rho s}{\partial t} dV + \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{s,total} dV - \int_V \sigma dV = 0$$

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{s,total} - \sigma \right] dV = 0 \quad (3.4)$$

De esta forma tenemos que para un volumen aleatorio V se cumple:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{s,total} + \sigma \quad (3.5)$$

Alcanzado este punto vamos a asumir que la relación 3.3 se cumple no solo para un volumen V , también se cumple para todas las partes infinitesimales que componen el sistema que encierra V . Esto implica que las leyes con las que trabajamos a nivel macroscópico también se cumplen a nivel microscópico, por lo que las medidas observadas macroscópicamente coincidirán con las variables microscópicas medidas a lo largo de todo el sistema. Así podemos empezar a tratar valores locales de la entropía, no solo de la entropía de todo el sistema (macroscópica).

Haciendo uso de la relación $\rho \frac{da}{dt} = \frac{\partial a \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (a \rho \vec{v}_{CM})$ con $a = s$ llegamos a:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{s,total} + \vec{\nabla} \cdot (\rho s \vec{v}) + \sigma = -\vec{\nabla} \cdot [\vec{J}_{s,total} + \rho s \vec{v}] + \sigma \quad (3.6)$$

Definimos $\vec{J}_s = \vec{J}_{s,total} - \rho s \vec{v}$, es decir el flujo total de entropía se divide en un término asociado con la conducción \vec{J}_s y un término convectivo $\rho s \vec{v}$.

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \sigma \quad (3.7)$$

Sabemos que para un sistema en equilibrio termodinámico la entropía por unidad de masa es función de la energía interna por unidad de masa u , del volumen específico ν y de las concentraciones de masa c_k de las n sustancias que componen la mezcla, $s = s(u, \nu, c_k)$. Partimos entonces de la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$Tds = du + pd\nu - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k \quad (3.8)$$

Siendo T la temperatura de equilibrio, p la presión de equilibrio y μ_k el potencial químico en el equilibrio de la sustancia k . Consideramos ahora que el sistema no se encuentra en equilibrio termodinámico, sin embargo a nivel local vamos a asumir que operamos bajo condiciones de equilibrio para porciones de masa no demasiado grandes cumpliéndose $s = s(u, \nu, c_k)$. Bajo estas circunstancias derivamos 3.8 con respecto al tiempo, siempre y cuando el sistema no experimente desviaciones respecto del equilibrio demasiado grandes.

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{d\nu}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} \quad (3.9)$$

Introduciendo la ecuación 3.2 tenemos:

$$\begin{aligned} T \frac{ds}{dt} &= \frac{dq}{dt} - p \frac{d\nu}{dt} - \nu \boldsymbol{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} + \nu \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k + p \frac{d\nu}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} \\ T \frac{ds}{dt} &= \frac{dq}{dt} - \nu \boldsymbol{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} + \nu \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} \\ \rho \frac{ds}{dt} &= \frac{\rho}{T} \frac{dq}{dt} - \frac{1}{T} \boldsymbol{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k - \frac{\rho}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} \end{aligned}$$

En la última ecuación se han multiplicado todos los términos por $\frac{\rho}{T}$ y además se ha utilizado $\nu = \rho^{-1}$. A continuación insertamos las relaciones $\rho \frac{dc_k}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k$ y $\rho \frac{dq}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q$:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \boldsymbol{\Pi} : \vec{\nabla}(\vec{v}) + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k \quad (3.10)$$

Ahora se van a desarrollar los términos que contienen la divergencia de \vec{J}_q y \vec{J}_k a partir de la relación matemática $\vec{\nabla} \cdot (\vec{\psi} \phi) = \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{\psi} + \vec{\psi} \vec{\nabla} \phi$:

$$\begin{aligned} -\frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q}{T} &= -\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{J}_q}{T} + \vec{J}_q \vec{\nabla} \frac{1}{T} = -\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{J}_q}{T} - \frac{\vec{J}_q}{T^2} \vec{\nabla} T \\ \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k &= \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k \right] - \vec{J}_k \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} \end{aligned}$$

Introduciendo estos resultados en la ecuación 3.10:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{J}_q}{T} - \frac{\vec{J}_q}{T^2} \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{F}_k + \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k \right] - \vec{J}_k \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T}$$

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \vec{\nabla} T - \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k \right) \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} - \vec{F}_k \right] \quad (3.11)$$

Si comparamos esta expresión con la ecuación 3.7 obtenida al principio de esta sección podemos expresar el flujo de entropía y la fuente de entropía interna en función de los parámetros anteriores:

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k \right) \quad (3.12)$$

$$\sigma = -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} - \vec{F}_k \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} \quad (3.13)$$

Legamos así a la ya mencionada ecuación de balance entrópica, mediante la cual definimos la fuente de entropía interna de forma muy conveniente para nuestro estudio, ya que cada término de la suma que la conforma se corresponde con el producto de un flujo de una cantidad extensiva (flujo de calor, flujo de masa...) y un gradiente de un parámetro intensivo (temperatura, potencial químico...) o las fuerzas externas, que son las llamadas fuerzas termodinámicas. De esta forma podemos afirmar que si nos encontramos en estado de equilibrio la fuente de entropía interna será nula ya que los flujos de materia y energía se anulan en dicha situación.

Aún podemos modificar esta expresión introduciendo la siguiente igualdad termodinámica, en la que h_k es la entalpía específica de la componente k de la mezcla.

$$T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} = (\vec{\nabla} \mu_k)_T - \frac{h_k}{T} \vec{\nabla} T \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[(\vec{\nabla} \mu_k)_T - \frac{h_k}{T} \vec{\nabla} T - \vec{F}_k \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} = \\ &= -\frac{\vec{J}_q}{T^2} \vec{\nabla} T + \frac{1}{T^2} \sum_{k=1}^n h_k \vec{J}_k \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[(\vec{\nabla} \mu_k)_T - \vec{F}_k \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} = \\ &= -\frac{1}{T^2} \left[\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n h_k \vec{J}_k \right] \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[(\vec{\nabla} \mu_k)_T - \vec{F}_k \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} \end{aligned}$$

De esta forma podemos asociar el flujo de difusión de las distintas componentes de la mezcla con una contribución al flujo de calor provocado por el gradiente de la temperatura definiendo el flujo $\vec{J}'_q = \vec{J}_q - \sum_{k=1}^n h_k \vec{J}_k$:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}'_q \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[(\vec{\nabla} \mu_k)_T - \vec{F}_k \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \vec{\nabla} \vec{v} \quad (3.15)$$

Esta es la expresión general de la fuente de entropía interna la cual usaremos para nuestro sistema en rotación. Esta ecuación está formada por la suma de tres términos, cada uno de ellos consta del producto de un flujo de un parámetro extensivo y el gradiente de un parámetro intensivo el cual genera dicho flujo.

El primer término alberga el flujo \vec{J}'_q el cual representa el flujo de calor sin contar el flujo de calor asociado a la difusión y el gradiente de la temperatura $\vec{\nabla}T$ que genera \vec{J}_q . El segundo término consta del flujo de difusión \vec{J}_k , del gradiente de potencial químico $\vec{\nabla}\mu$ y las fuerzas externas \vec{F}_k para cada componente k (pudiendo escribir \vec{F}_k como el gradiente del potencial al que está sometido cada componente). El último término se forma por el tensor $\mathbf{\Pi}$ que representa la viscosidad provocada por la presión, y el gradiente de la velocidad $\vec{\nabla}\vec{v}$ que determina las interacciones a corto alcance de las partículas y en consecuencia la presión de la mezcla.

3.2. Sistema en rotación

Una vez establecida la ecuación de balance entrópico se va a estudiar su aplicación en sistemas en rotación con velocidad angular ω constante, debido a la cual las distintas componentes del sistema experimentarán una fuerza \vec{F}_k :

$$\vec{F}_k = \omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_k \wedge \vec{\omega} \quad (3.16)$$

Siendo \vec{r} el vector posición con origen en el eje de rotación y \vec{v}_k la velocidad de la componente k de la mezcla. El primer término corresponde a la fuerza centrífuga cuya dirección es siempre radial, mientras que el segundo término hace referencia a la fuerza de Coriolis la cual tiene componente radial y tangencial.

Antes de proseguir debemos definir los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned} N_k &= \text{densidad molar, } \sum_{k=1}^n N_k = N \\ n_k &= \frac{N_k}{N} = \text{fracción molar, } \sum_{k=1}^n n_k = 1 \\ M_k &= \text{masa molar, } \rho_k = M_k N_k \end{aligned}$$

3.2.1. Determinación de las fuerzas termodinámicas

Para empezar a desarrollar la fuente de entropía de este sistema vamos a asumir que la mezcla es isotérmica, por lo que podemos despreciar el efecto de la viscosidad:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \left[\vec{F}_k - (\vec{\nabla}\mu_k)_T \right] \quad (3.17)$$

Mediante el teorema de Prigogine³ podemos cambiar la velocidad del centro de masas \vec{v}_{CM} con la que definimos \vec{J}_k por la velocidad media \vec{v}_a de otro parámetro "a" (con sus componentes normalizadas, es decir $\sum_k a_k = 1$) diferente a la masa (volumen específico, fracción molar, etc) tal que $\vec{v}_a = \sum_k a_k \vec{v}_k$, sin alterar los valores de σ , con lo cual podemos cambiar $\vec{J}_k = \rho_i(\vec{v}_i - \vec{v}_{CM})$ por $\vec{J}_k^a = \rho_i(\vec{v}_i - \vec{v}_a)$:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \left[\vec{F}_k - (\vec{\nabla} \mu_k)_T \right] \quad (3.18)$$

Como operamos en equilibrio mecánico podemos asumir que las fuerzas externas influyen directamente en el gradiente del potencial químico, pudiendo así desdoblarlo en dos términos:

$$(\vec{\nabla} \mu_k)_T = (\vec{\nabla} \mu_k)_{T,p} + \nu_k (\vec{\nabla} p)_T \quad (3.19)$$

$$\vec{\nabla} p = \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{F}_k = \rho (\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) \quad (3.20)$$

Teniendo en cuenta estas relaciones podemos desarrollar la ecuación 3.18:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \left[\vec{F}_k - \nu_k (\vec{\nabla} p)_T - (\vec{\nabla} \mu_k)_{T,p} \right] = \\ &= \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \left[(\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_k \wedge \vec{\omega}) - \nu_k \rho (\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) - (\vec{\nabla} \mu_k)_{T,p} \right] = \\ &= \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \left[(\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) - \nu_k \rho (\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) - (\vec{\nabla} \mu_k)_{T,p} \right] \end{aligned}$$

Donde en el último paso se ha utilizado la expresión:

$$\sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \cdot \vec{v}_k \wedge \vec{\omega} = \sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \cdot \vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega} \quad (3.21)$$

De tal modo que la expresión de la fuente de entropía interna resulta ser:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \left[(1 - \nu_k \rho) (\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) - (\vec{\nabla} \mu_k)_{T,p} \right] \quad (3.22)$$

Podemos definir σ como el sumatorio de los productos de los flujos de difusión \vec{J}_k por las fuerzas termodinámicas \vec{X}_k :

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \vec{J}_k^a \cdot \vec{X}_k^a \quad (3.23)$$

$$\vec{X}_k^a = \frac{1}{T} (1 - \nu_k \rho) (\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) - (\vec{\nabla} \mu_k)_{T,p} \quad (3.24)$$

Gracias a la propia definición del flujo \vec{J}_k^a y a la velocidad media del parámetro a podemos obtener la ecuación 3.25, con ayuda de la relación de Gibbs-Duhem llegamos a la ecuación 3.26 e igualando las ecuaciones $\sum_k c_k = \sum_k \frac{\rho_k}{\rho} = 1$ y $\sum_k \rho_k \nu_k = 1$ llegamos a la ecuación 3.27:

³El teorema de Prigogine se explica en el apéndice C

$$\sum_{k=1}^n \frac{a_k}{c_k} \vec{J}_k^a = 0 \quad (3.25)$$

$$\sum_{k=1}^n c_k (\vec{\nabla} \mu_k)_{T,p} = 0 \quad (3.26)$$

$$\sum_{k=1}^n c_k (1 - \rho \nu_k) = 0 \quad (3.27)$$

Estas 3 ecuaciones nos permiten determinar \vec{J}_n^a , $(\vec{\nabla} \mu_n)_{T,p}$ y ν_n en función de las otras $n - 1$ componentes, por lo que podemos escribir σ de la siguiente forma⁴:

$$\sigma = \sum_{k=1}^{n-1} \vec{J}_k^a \cdot \vec{X}_k^a \quad (3.28)$$

$$\vec{X}_k^a = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{Z_{kj}^a}{T} \left[(1 - \nu_j \rho) (\omega^2 \vec{r} + 2 \vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) - (\vec{\nabla} \mu_j)_{T,p} \right] \quad (3.29)$$

$$Z_{kj}^a = \delta_{kj} + \frac{a_k c_j}{a_n c_k} \quad (3.30)$$

Con este desarrollo se ha conseguido una definición de la fuente de entropía interna dependiente de los $n - 1$ flujos de difusión y fuerzas termodinámicas, estas últimas dependen a su vez de los $n - 1$ gradientes del potencial químico y volúmenes específicos, la cual será muy útil al considerar una mezcla formada por dos componentes.

3.2.2. Estado de no equilibrio

Si consideramos que operamos fuera del equilibrio termodinámico tanto los flujos de difusión como las fuerzas termodinámicas serán distintos de cero. El objetivo de este apartado es establecer una relación entre los parámetros con los que hemos definido los flujos de difusión con la velocidad de sedimentación, que es la que alcanzará el soluto mientras no se alcance el estado de equilibrio termodinámico.

Introducimos ahora las llamadas ecuaciones fenomenológicas, las cuales establecen que para ciertos flujos irreversibles como es el caso de la difusión \vec{J}_i , bajo ciertas condiciones dependen linealmente con la fuerza termodinámica \vec{X}_k que los provoca:

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{X}_k \quad (3.31)$$

Donde L_{ik} son los llamados coeficientes fenomenológicos los cuales se obtienen de forma experimental. Por ello podemos definir los flujos \vec{J}_i^a que determinan σ en la ecuación 3.28 (antes denominados \vec{J}_k) en función de las fuerzas termodinámicas \vec{X}_k^a :

⁴Los coeficientes Z_{kj}^a se desarrollan en el apéndice D

$$\vec{J}_i^a = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}^a \vec{X}_k^a \quad (3.32)$$

$$\vec{J}_i^a = \sum_{k,j=1}^{n-1} L_{ik}^a \frac{Z_{kj}^a}{T} \left[(1 - \nu_j \rho) (\omega^2 \vec{r} + 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}) - (\vec{\nabla} \mu_j)_{T,p} \right] \quad (3.33)$$

Definiendo $\mu_{jm}^x = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_m} \right)_{T,p,x_l}$ con $i, k = 1, 2, \dots, n-1; l \neq m$, siendo $\vec{x} = x_1, \dots, x_{n-1}$ un parámetro que defina la concentración de la mezcla, y despreciando el término de la fuerza de Coriolis (ya que para velocidades angulares muy altas se cumplirá $\omega^2 \vec{r} \gg 2\vec{v}_{CM} \wedge \vec{\omega}$):

$$\vec{J}_i^a = \sum_{k,j=1}^{n-1} L_{ik}^a \frac{Z_{kj}^a}{T} \left[(1 - \nu_j \rho) \omega^2 \vec{r} - \sum_{m=1}^{n-1} \mu_{jm}^x \vec{\nabla} x_m \right] \quad (3.34)$$

Donde se ha utilizado $(\vec{\nabla} \mu_j)_{T,p} = \mu_{jm}^x \vec{\nabla} x_j$. Recurriendo a la siguiente expresión 3.35⁵ la cual nos relaciona los coeficientes fenomenológicos con los coeficientes de difusión:

$$\frac{L_{ik}^a Z_{kj}^a}{T} = B_{ik}^{ab} D_{kj}^{bx} (\mu_{jm}^x)^{-1} \quad (3.35)$$

Siendo D_{kj}^{bx} los coeficientes de difusión con respecto a la velocidad media \vec{v}_b caracterizados por \vec{x} y B_{ik}^{ab} los elementos de la matriz transformación entre un flujo \vec{J}^a y otro \vec{J}^b :

$$\vec{J}^a = \bar{B}^{ab} \cdot \vec{J}^b \quad (3.36)$$

$$B_{ik}^{ab} = \delta_{ik} + \frac{c_i}{c_k} \left[a_n \frac{b_k}{b_n} - a_k \right] \quad i, k = 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.37)$$

Introduciendo la ecuación 3.35 en la ecuación 3.34 tenemos:

$$\begin{aligned} \vec{J}_i^a &= \sum_{k,j=1}^{n-1} B_{ik}^{ab} D_{kj}^{bx} (\mu_{jm}^x)^{-1} \left[(1 - \nu_j \rho) \omega^2 \vec{r} - \mu_{jm}^x \vec{\nabla} x_j \right] \\ \vec{J}_i^a &= \sum_{k,j=1}^{n-1} B_{ik}^{ab} D_{kj}^{bx} \left[\sum_{m=1}^{n-1} (\mu_{jm}^x)^{-1} (1 - \nu_j \rho) \omega^2 \vec{r} - \vec{\nabla} x_j \right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

A partir de aquí consideramos que nuestra mezcla está formada por dos componentes por lo que la ecuación 3.38 resulta ser:

$$\vec{J}_1^a = B_{11}^{ab} D_{11}^{bx} \left[(\mu_{11}^x)^{-1} (1 - \nu_1 \rho) \omega^2 \vec{r} - \vec{\nabla} x_1 \right] \quad (3.39)$$

Con $B_{11}^{ab} = \frac{a_2}{b_2}$ usando la ecuación 3.37, $D = D_{11}^{bx}$ y $(\mu_{11}^x) = \mu^x$ tenemos:

$$\vec{J}_1^a = D \frac{a_2}{b_2} \left[(\mu^x)^{-1} (1 - \nu_1 \rho) \omega^2 \vec{r} - \vec{\nabla} x_1 \right] \quad (3.40)$$

⁵Esta ecuación se obtiene en el apéndice E

A continuación se deben elegir los parámetros adecuados para x_1 , a_2 y b_2 . El parámetro x_1 lo vamos a definir como la densidad de masa $x_1 = \rho_1$ ya que es una variable que caracteriza la composición de la mezcla y además podemos anular su gradiente para el soluto $\vec{\nabla}\rho_1$ siempre y cuando la región en la que se encuentra el soluto, que es la zona comprendida entre la separación disolvente-disolución y el límite del cilindro, la concentración del mismo sea homogénea en la totalidad de dicho espacio, lo cual sucede mientras nos encontremos lejos del estado de equilibrio. A su vez definiremos b_2 como la densidad volémica $b_2 = \rho_2\nu_2$ por mera simplificación de cálculos de tal forma que la ecuación 3.40 nos queda:

$$\vec{J}_1^a = D \frac{a_2}{\rho_2\nu_2} (\mu^\rho)^{-1} (1 - \nu_1\rho) \omega^2 \vec{r} \quad (3.41)$$

La fórmula con la que definimos el potencial químico es:

$$\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln(f_1 n_1) + cte \quad (3.42)$$

Donde f_1 es el coeficiente de actividad. Podemos expresar su derivada con respecto de ρ_1 utilizando $\frac{\partial n_1}{\partial c_1} = \frac{n_1 n_2}{c_1 c_2}$ y $\frac{\partial c_1}{\partial \rho_1} = \frac{1}{\rho^2 \nu_2}$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} = \frac{\partial \mu}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial \rho_1} = \frac{RT}{M_1 n_1} \left[1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right] \frac{n_1 n_2}{c_1 c_2} \frac{1}{\rho^2 \nu_2} = \frac{RT}{M_1} \frac{n_2}{\rho_1 \rho_2 \nu_2} \left[1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right] \quad (3.43)$$

Introduciendo la derivada de μ_1 en la ecuación 3.41 y sustituyendo el flujo $|\vec{J}_1^a| = \rho_1 |\vec{v}_1 - \vec{v}_a|$:

$$\begin{aligned} \rho_1 |\vec{v}_1 - \vec{v}_a| &= D \frac{a_2}{\rho_2 \nu_2} (1 - \nu_1 \rho) \omega^2 r \left(\frac{RT}{M_1} \frac{n_2}{\rho_1 \rho_2 \nu_2} \left[1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right] \right)^{-1} \\ M_1 &= \frac{RT}{\omega^2 r} \frac{n_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_a|}{a_2 D (1 - \nu_1 \rho)} \left[1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right] \end{aligned} \quad (3.44)$$

Finalmente nos queda elegir el parámetro indicado para a_2 , el cual será la densidad volémica al igual que $a_2 = \rho_2 \nu_2$, ya que la velocidad media volémica \vec{v}_ν se anula para sistemas en los que la mezcla está encerrada en un recipiente:

$$M_1 = \frac{RT}{\omega^2 r} \frac{n_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_\nu|}{\rho_2 \nu_2 D (1 - \nu_1 \rho)} \left[1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right] \quad (3.45)$$

$$M_1 = \frac{RT}{\omega^2 r} \frac{n_2 |\vec{v}_1|}{(1 - \rho c_1 \nu_1) D (1 - \nu_1 \rho)} \left[1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1} \right] \quad (3.46)$$

Donde se ha utilizado $\rho_2 \nu_2 = 1 - \rho_1 \nu_1 = 1 - \rho c_1 \nu_1$. Si consideramos que la mezcla con la que trabajamos es muy diluida, es decir, que la cantidad de soluto en la disolución es mínima en comparación con la cantidad de disolvente, podemos aproximar la fracción molar del líquido $n_2 \simeq 1$, en consecuencia también podemos aproximar su concentración $c_2 \simeq 1$ pese a que la masa molar del soluto M_1 sea mayor que la del disolvente M_2 . De manera que podemos despreciar la concentración del soluto $c_1 \simeq 0$. Además para mezclas ideales el coeficiente de actividad f_1 se anula, por lo que la ecuación 3.46 resulta ser:

$$M_1 = \frac{|\vec{v}_1|}{\omega^2 r} \frac{RT}{D (1 - \nu_1 \rho)} \quad (3.47)$$

Esta es la denominada ecuación de Svedberg, la cual nos relaciona el coeficiente de difusión D con el coeficiente de sedimentación s , a través de la velocidad $|\vec{v}_1|$ que alcanza el soluto $s = \frac{|\vec{v}_1|}{\omega^2 r}$, esta velocidad se puede determinar mediante la observación del movimiento que adquiere la superficie de separación entre disolución y disolvente (total ausencia de soluto).

Para dar una estimación cualitativa de la relación entre s y D vamos a introducir el coeficiente adimensional β (definido en la expresión 3.48) en la ecuación de Svedberg para razonar como varía en función de la ω , M_1 y T .

$$\beta = \frac{s\omega^2 r^2}{D} = \frac{\omega^2 r^2 M_1 (1 - \nu_1 \rho)}{RT} \quad (3.48)$$

Si β se hace muy pequeño la difusión dominará en el proceso mientras que si β se hace muy grande será la fuerza centrífuga la que domine. Al aumentar la masa molar del soluto M_1 β aumentará y en consecuencia s también ya que al tener mayor masa las partículas de soluto la fuerza centrífuga será mayor. Si aumentamos ω^2 también aumentará s puesto que la fuerza centrífuga también aumentará. Por último si aumentamos la temperatura será D el coeficiente que domine ya que aumentará la energía térmica de las partículas por lo que aumentará el número de colisiones entre ellas provocando así mayores efectos de difusión. De estos tres parámetros tratados el que domina es la velocidad de centrifugación por estar al cuadrado.

Capítulo 4

SIMULACIÓN DEL PROGRAMA

El objetivo de esta sección es la obtención de resultados numéricos de la ecuación de Lamm por simulación del programa cuyo diseño está expuesto en el apéndice F. Dividiremos las simulaciones en dos grupos principales, uno correspondiente a la aplicación de un coeficiente de difusión nulo, la cual podremos comparar con la solución analítica obtenida en la sección 2.2, y otro correspondiente a la aplicación de un coeficiente de difusión no nulo.

4.1. Coeficiente de difusión nulo

Los parámetros de nuestro sistema son los indicados en el cuadro 4.1, estos valores se han escogido ya que son usados comúnmente en experimentación con ultracentrifugadoras.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades
Posición de la boca del tubo	r_b	6,08	cm
Longitud del tubo	L	4,77	cm
Velocidad angular	ω	55000	rpm
Coeficiente de sedimentación	s	10^{-12}	seg
Coeficiente de difusión	D	0	cm^2/seg
Concentración inicial	c_0	1	$\frac{kg}{m^3}$

Cuadro 4.1: Valores de los distintos parámetros del sistema

Aplicando la solución a la ecuación de Lamm para coeficiente de difusión nulo que obtuvimos en la sección 2.2 podemos calcular el tiempo t y la concentración $c(r > r_0 e^{s\omega^2 t}, t)$ para distintas posiciones del tubo, y así compararlas con los valores obtenidos numéricamente. Estos valores teóricos se muestran en el cuadro 4.2, los valores de la posición se corresponden con las divisiones del tubo en $r = r_b + L/4$, $r = r_b + L/2$ y $r = r_b + 3L/4$.

Con esto en mente ya podemos ejecutar nuestro programa, los valores de la concentración inicial y del paso temporal son $c_0 = 1kg/m^3$ y $deltaT = 0,01\ seg$ respectivamente. La posición del escalón r_{sim} para los resultados obtenidos se ha determinado como la posición con mayor pendiente de la curva.

Posición del escalón (cm)	Tiempo transcurrido (seg)	Concentración final ($\frac{kg}{m^3}$)
7,2725	5399,96	0,6989
8,4650	9978,13	0,5159
9,6575	13951,91	0,3963

Cuadro 4.2: Valores de los resultados teóricos

Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 4.1, se ha ejecutado el programa cambiando el número de componentes del vector concentración para los valores $n = 100$, $n = 1000$ y $n = 10000$ para cada uno de los tiempos señalados anteriormente.

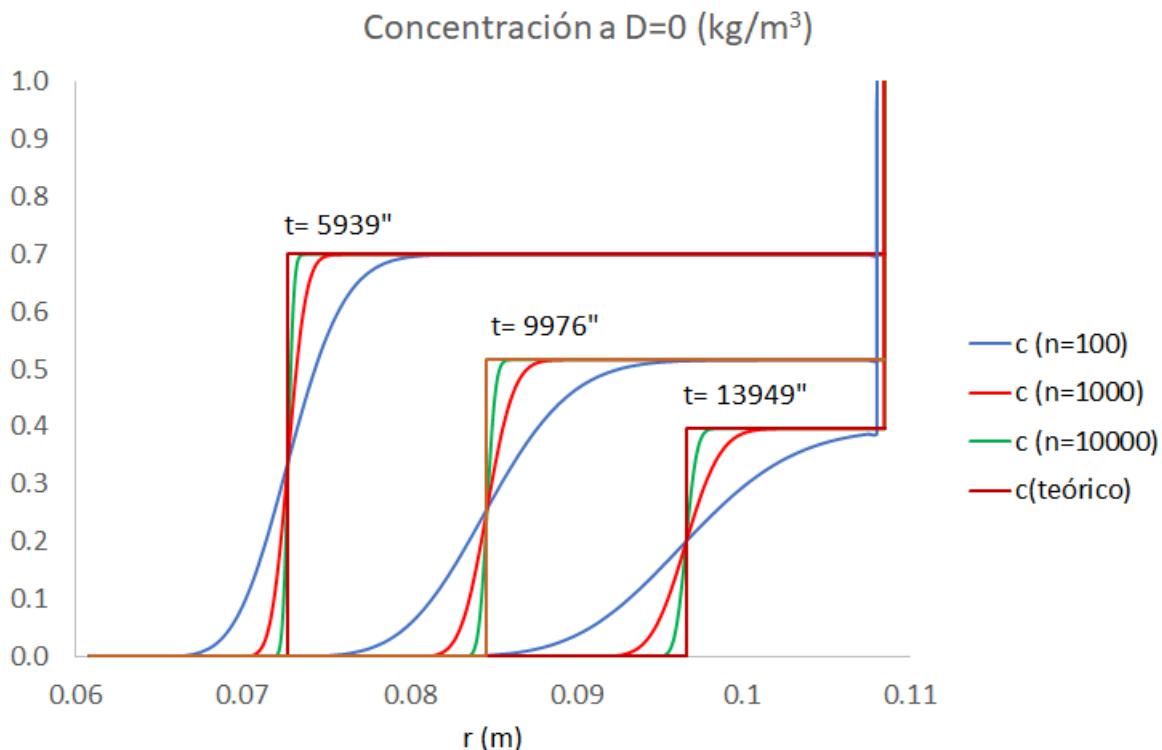


Figura 4.1: Gráfica con las concentraciones para distinto tiempo de simulación y valor de n

Todos los valores de la posición del escalón r_{sim} y la concentración final c_{sim} con sus errores relativos con respecto a los valores teóricos se adjuntan en el cuadro 4.3, además de los valores de la anchura de la pendiente d_{sim} , la cual se ha determinado restando la posición para la cual se alcanza el 99 % del valor de la concentración máxima menos la posición para la cual se alcanza el 1 % de la misma.

Lo primero que hay que destacar de la gráfica 4.1 es que para el último valor de la posición vemos como la concentración se dispara para las tres curvas obtenidas por simulación, esto se debe a que como en el programa se supone un tubo cerrado, toda la masa del soluto se concentra en la última porción de volumen, por el contrario nuestra solución teórica a la ecuación de Lamm supone un tubo infinito gracias a lo cual la concentración en ese punto es la misma que en los demás.

Se puede observar cómo la curva se aproxima más a la función escalón (teórica) a medida que aumentamos n por lo que podemos pensar que el hecho de que los valores experimentales no ofrezcan una función escalón perfecta es consecuencia de la discretización del sistema.

t_{sim}	n	d_{sim} (cm)	r_{sim} (cm)	c_{sim} ($\frac{kg}{m^3}$)	error c_{sim} (%)
5399,96	100	1,1925	7,2725	0,6989	$< 10^{-4}$
	1000	0,3768	7,2725	0,6989	$< 10^{-4}$
	10000	0,1207	7,2725	0,6989	$< 10^{-4}$
9978,13	100	1,7649	8,4650	0,5159	$< 10^{-4}$
	1000	0,5772	8,4650	0,5159	$< 10^{-4}$
	10000	0,1846	8,4650	0,5159	$< 10^{-4}$
13951,91	100	2,2419	9,6575	0,3888	1,8923
	1000	0,7632	9,6575	0,3963	$< 10^{-4}$
	10000	0,2418	9,6575	0,3963	$< 10^{-4}$

Cuadro 4.3: Valores de los resultados obtenidos con sus errores relativos para para cada simulación

Los valores de la posición del escalón r_{sim} para las simulaciones son idénticos al valor teórico para los tres valores de n de cada tiempo de simulación, al igual que los valores obtenidos de c_{sim} coinciden con sus respectivos valores teóricos hasta el sexto decimal para todos los casos excepto para $t = 13951,91$ seg con $n = 100$, esto se debe a que la anchura de la pendiente es tan grande que la curva no llega a alcanzar su máximo valor de concentración, por lo que la concentración obtenida para la penúltima posición es ligeramente inferior a la que alcanzaría con un mayor grado de discretización.

En la figura 4.2 se presentan los valores obtenidos para la anchura de la pendiente d_{sim} para las nueve simulaciones (en escala logarítmica), se puede observar como los datos se adaptan perfectamente a funciones potenciales cuyos coeficientes dependen del tiempo de simulación.

4.2. Coeficiente de difusión no nulo

En este apartado se van a hacer simulaciones otorgando valores no nulos al coeficiente de difusión D para estudiar como interfiere el proceso de difusión en el desarrollo de la centrifugación. Los parámetros empleados para dichas simulaciones son los mismos que los usados en el apartado anterior. Primero desarrollaremos una solución teórica de la ecuación de Lamm para el estado estacionario ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$), el cual se alcanzará al cabo de cierto tiempo, y posteriormente se llevarán a cabo las simulaciones para comprobar la validez de dicha solución.

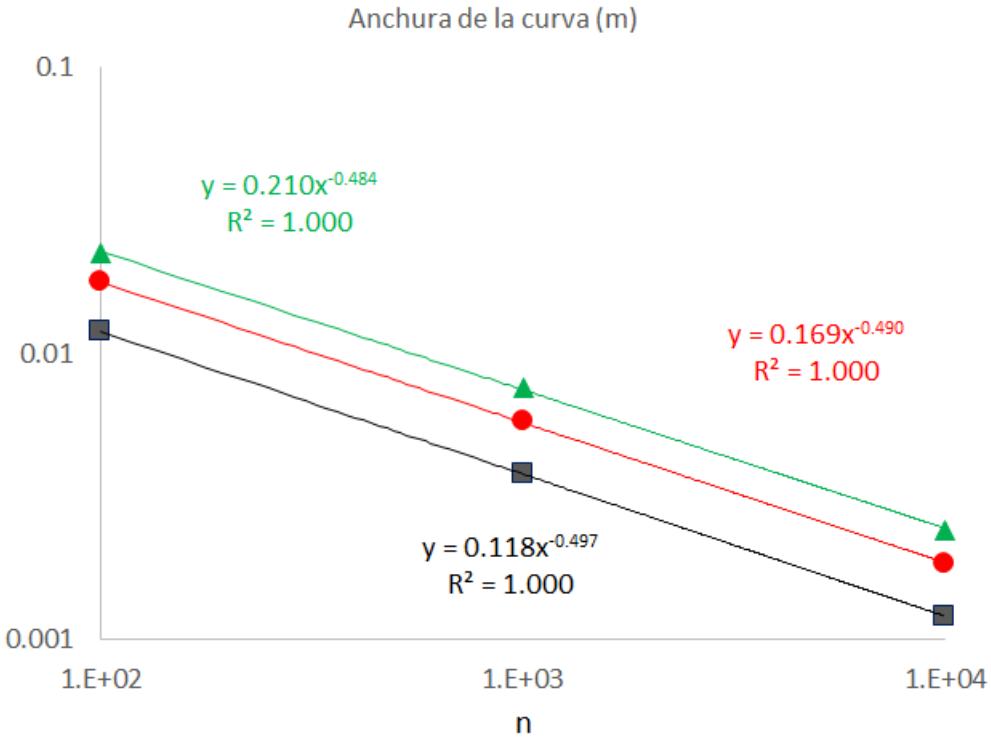


Figura 4.2: Gráfica con los valores de la anchura para cada simulación en escala logarítmica

4.2.1. Solución de la ecuación de Lamm para el estado estacionario

Asumiendo que al cabo de cierto tiempo la concentración alcanza unos valores constantes para todos los puntos del tubo, la ecuación de Lamm se convierte en la expresión 4.1 en la cual se ha eliminado la dependencia temporal.

$$D \frac{dc}{dr} - sc\omega^2 r = 0 \quad (4.1)$$

Para determinar la solución de 4.1 únicamente debemos integrar la expresión anterior.

$$\begin{aligned} \int \frac{dc}{c} &= \int \frac{s\omega^2}{D} r dr \\ \ln c &= \frac{s\omega^2}{D} \left[\frac{r^2}{2} \right] + cte \\ c &= e^{\frac{s\omega^2}{2D} r^2 + cte} = e^{\frac{s\omega^2}{2D} r^2} e^{cte} \\ c(r) &= A e^{\frac{s\omega^2}{2D} r^2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Siendo A una constante la cual debemos calcular para hallar la solución final. Para calcularla utilizaremos el principio de conservación de la masa, sabiendo que la concentración de soluto es $c(t = 0, r) = c_0 \forall r$ podemos determinar A igualando la masa total de soluto para $t = 0$ a la que tendremos al alcanzar el estado estacionario. La masa de soluto será la integral de la concentración multiplicada por el volumen a lo largo del tubo, pero como debido a la forma del tubo el volumen depende linealmente con r podemos omitir el volumen y utilizar solo r :

$$\int_{r_b}^{r_f} c_0 r dr = \int_{r_b}^{r_f} A e^{\frac{s\omega^2}{2D} r^2} r dr$$

$$c_0 \frac{r_f^2 - r_b^2}{2} = \frac{AD}{s\omega^2} \left[e^{\frac{s\omega^2}{2D} r_f^2} - e^{\frac{s\omega^2}{2D} r_b^2} \right]$$

$$A = \frac{c_0 s\omega^2}{2D} (r_f^2 - r_b^2) \left[e^{\frac{s\omega^2}{2D} r_f^2} - e^{\frac{s\omega^2}{2D} r_b^2} \right]^{-1}$$

Donde r_f y r_b son las posiciones final e inicial del tubo respectivamente. Así ya tenemos determinada totalmente la solución a la ecuación de Lamm para el estado estacionario representada mediante la expresión 4.3, en la cual la concentración mantiene una dependencia exponencial con la posición.

$$c(r) = A e^{\frac{s\omega^2}{2D} r^2} ; \quad A = \frac{c_0 s\omega^2}{2D} (r_f^2 - r_b^2) \left[e^{\frac{s\omega^2}{2D} r_f^2} - e^{\frac{s\omega^2}{2D} r_b^2} \right]^{-1} \quad (4.3)$$

4.2.2. Simulación del proceso

Para ejecutar la simulaciones vamos a utilizar los mismos parámetros que utilizamos en el apartado anterior escogiendo $n = 1000$ y variando el valor de D . Los valores de D empleados son $D = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $D = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. En la figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos para cada valor de D habiendo aplicado un tiempo de simulación $t = 3600 \text{ seg}$ para el cual todavía no ha alcanzado el estado estacionario. Para el caso $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ vemos como la curva se asemeja a la función escalón en su parte inicial, y si nos fijamos en los casos $D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $D = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ se aprecia perfectamente el escalón, por lo que podemos pensar que a partir de $D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ el efecto de la difusión se hace despreciable. Sin embargo las curvas con $D = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ y $D = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ tienen una forma distinta ya que como el efecto de la difusión ya ha alcanzado fuerza suficiente establece una oposición no despreciable a la fuerza centrífuga.



Figura 4.3: Concentración para $t = 1$ hora con distintos valores de D

Si procedemos de la misma forma anterior pero cambiando el tiempo de simulación por $t = 36000 \text{ seg}$ obtenemos la figura 4.4. Primeramente hay que decir que el proceso ha alcanzado el estado estacionario para todos los valores de D ya que al ejecutar el programa con tiempos de simulación mayores los resultados son idénticos. Las curvas con $D = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ prácticamente han acumulado toda la cantidad de soluto en la posición final del tubo por lo que la suposición hecha anteriormente por la cual para valores de $D \leq 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ el efecto de la difusión es despreciable sigue siendo válida. Sin embargo para $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ vemos como la distribución de soluto se adapta perfectamente a la solución teórica, ocurriendo lo mismo para $D = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ y para $D = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

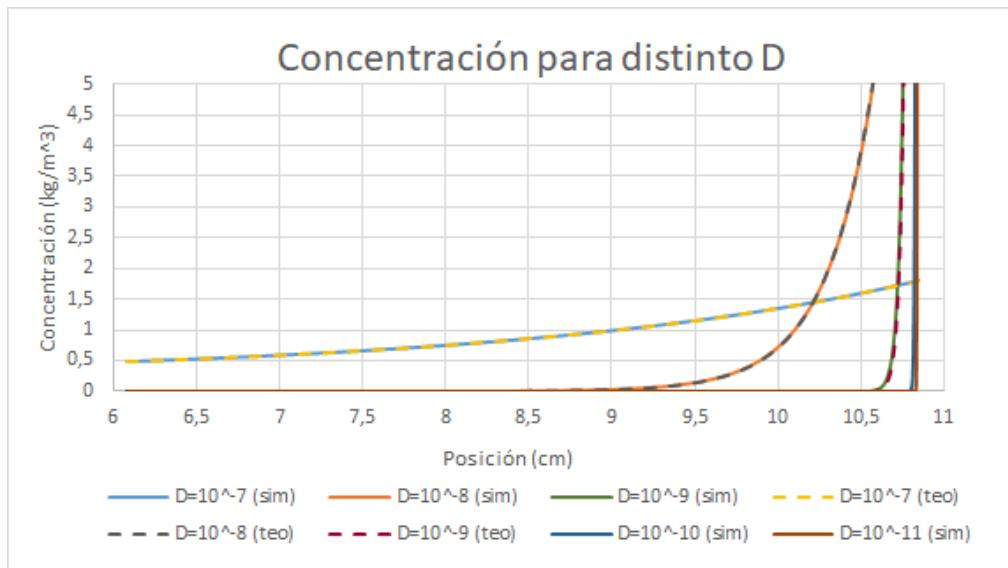


Figura 4.4: Concentración para $t = 10$ horas con distintos valores de D

De esta forma podemos asegurar que el programa funciona correctamente ya que tanto para el caso de coeficiente de difusión nulo como para el caso no nulo los datos obtenidos por simulación coinciden con los resultados teóricos obtenidos al resolver la ecuación de Lamm.

Bibliografía

- [1] Williams, J. W., Van Holde, K. E., Baldwin, R. L., Fujita, H. (1958). *The theory of sedimentation analysis*. Chemical Reviews, 58(4), 715-744.
- [2] L. C. Evans. (1998). *Partial differential equations*. American Mathematical Society: Providence.
- [3] S. R. De Groot y P. Mazur. (1962). *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover publications: New York.