

Processos de Difusão Multicomponente

Guenther Carlos Krieger Filho

April 10thst 2017

Introdução

- Chamas laminares os efeitos de difusão de cada espécie precisam ser considerados. Difusão binária não é suficiente;
- Moléculas de hidrogênio difundem com velocidade maior que as moléculas do combustível;
- Vários potenciais podem transferir massa.

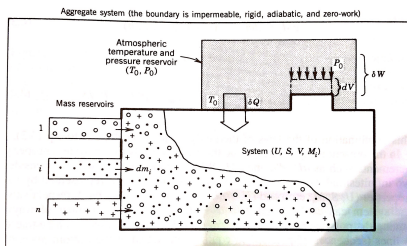
Potenciais de difusão de massa:

- Difusão **Ordinária**: resulta de gradientes de concentração;
- Difusão **Térmica** ou Difusão **de Soret**: resulta de gradientes de temperatura;
- Difusão por **Pressão**: resulta de gradientes de pressão;
- Difusão por **Forças de Corpo**: resulta de diferentes forças de campo (exemplo: gravidade ou campo eletromagnético) por unidade de massa entre as espécies químicas

Difusão Multicomponente

Condições de Equilíbrio

Considere o sistema termodinâmico da figura.



Hipóteses para Sistema Simples Aberto (entradas e saídas):

- sem influências de campo gravitacional, elétrico, magnético e de forças de inércia;
- macroscopicamente homogêneo e isotrópico
- monofásico
- multicomponente

Difusão Multicomponente

Integrando-se as equações da 1a e 2a Leis para um sistema aberto (ou volume de controle) para um intervalo de tempo dt tem-se:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_{i=1}^n h_{0,i} dm_i \quad (1)$$

e

$$\delta S_{ger} = dS - \frac{\delta Q}{T_0} - \sum_{i=1}^n s_{0,i} dm_i \geq 0 \quad (2)$$

observe que foram desprezadas as contribuições das energias potencial e cinética. Somando-se as duas equações tem-se:

$$dU = T_0 dS - \delta W + \sum_{i=1}^n (h_{0,i} - T_0 s_{0,i}) dm_i - T_0 S_{ger} \quad (3)$$

lembrando que $\delta W_{rev} = P_0 dV$ e para o caso limite de processos reversíveis, $S_{ger} = 0$, então:

$$dU = T_0 dS - P_0 dV + \sum_{i=1}^n (h_{0,i} - T_0 s_{0,i}) dm_i \quad (4)$$

ou reescrevendo-se na forma do potencial químico da espécie $i, \mu_{0,i}$ e na forma molar

$$dU = T_0 dS - P_0 dV + \sum_{i=1}^n \mu_{0,i} dN_i \quad (5)$$

ou seja, a energia de um sistema simples pode ser alterada por variações independentes (individuais) da entropia, volume e composição química.

Difusão Multicomponente

Analogamente, pode-se escrever para o sistema externo (a vizinhança) "0" interagindo com o sistema simples:

$$dU_0 = TdS_0 - PdV_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{0,i} \quad (6)$$

Agora, examinamos o sistema isolado - sem transferência de calor e massa ou trabalho - agregado (Σ = sistema simples + vizinhança):

$$dN_{\Sigma,i} = dN_i + dN_{0,i} = 0; (i = 1, 2, \dots, n) \quad (7)$$

$$dV_{\Sigma} = dV + dV_0 = 0 \quad (8)$$

$$dU_{\Sigma} = dU + dU_0 = 0 \quad (9)$$

para a entropia do sistema agregado vale:

$$dS_{\Sigma} = dS + dS_0 = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{P_0}{T_0} - \frac{P}{T} \right) dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_{0,i}}{T_0} \right) dN_i \quad (10)$$

Difusão Multicomponente

O princípio da máxima entropia diz que a variação da entropia de um sistema isolado e sem restrições internas - quando não há barreiras internas à transferência de calor, à expansão da fronteira ou à transferência de espécies químicas - é $dS_{\Sigma} = 0$. Este é um estado de **equilíbrio termodinâmico estável**. Assim, a equação 10 torna-se:

$$\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{P_0}{T_0} - \frac{P}{T}\right) dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_{0,i}}{T_0}\right) dN_i = 0 \quad (11)$$

Isto implica que as propriedades intensivas dos dois sistemas devem satisfazer, em ordem, que:

$$T = T_0 \quad (12)$$

$$P = P_0 \quad (13)$$

$$\mu_i = \mu_{i,0}, (i = 1, 2, \dots, n) \quad (14)$$

Difusão Multicomponente

Com esta condição de equilíbrio termodinâmico estável entre o sistema simples e o sistema externo (ou vizinhança), a 5 torna-se:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (15)$$

A forma analítica da eq 15 sugere que:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_n) \quad (16)$$

e também:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_n} \quad (17)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_n} \quad (18)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_n} \quad (19)$$

Difusão Multicomponente

Outra forma analítica da eq 15 pode ser:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (20)$$

que sugere:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_n) \quad (21)$$

e também:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_n} \quad (22)$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_n} \quad (23)$$

$$-\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_n} \quad (24)$$

Difusão Multicomponente

Relação entre propriedades Extensivas versus Intensivas

Considere um sistema A composto de λ subpartes todas em equilíbrio termodinâmico entre si:

$$U_A = \lambda U \quad (25)$$

$$S_A = \lambda S \quad (26)$$

$$V_A = \lambda V \quad (27)$$

$$N_{A,i} = \lambda N_i \quad (28)$$

invocando-se 16:

$$U_A(S_A, V_A, N_{A,i}) = \lambda U(S, V, N_i) \quad (29)$$

A eq 15 para o sistema simples A é:

$$dU_A = T_A dS_A - P_A dV_A + \sum_{i=1}^n \mu_{A,i} dN_{A,i} \quad (30)$$

Difusão Multicomponente

Relação entre propriedades Extensivas versus Intensivas

Com a definição da Temperatura, Eq.(19),:

$$T_A = \left(\frac{\partial U_A}{\partial S_A} \right)_{V_A, N_{A,i}} = \left[\frac{\partial(\lambda U)}{\partial(\lambda S)} \right]_{V_A, N_{A,i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} \quad (31)$$

que ainda de acordo com a Eq.(19) significa que:

$$T_A(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) = T(S, V, N_i) \quad (32)$$

ou seja, a temperatura do sistema A composto de λ subpartes, se todas em equilíbrio termodinâmico entre si, é a mesma dos subsistemas. O mesmo pode ser mostrado para a pressão e potencial químico. Propriedades que satisfazem condições na forma da Eq.(32) são chamadas **propriedades intensivas**

Difusão Multicomponente

Equação de Euler

Uma relação importante entre propriedades intensivas e extensiva é obtida derivando-se 29 em ambos os lados em relação a λ tem-se:

$$\left(\frac{\partial U_A}{\partial S_A}\right)_{V_A, N_{A,i}} \frac{\partial S_A}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A}\right)_{S_A, N_{A,i}} \frac{\partial V_A}{\partial \lambda} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_{A,i}}\right)_{S_A, V_A, N_{A,j}, (i \neq j)} \frac{\partial N_{A,i}}{\partial \lambda} = U \quad (33)$$

ou ainda com as equações 19

$$T_A S - P_A V + \sum_{i=1}^n \mu_{A,i} N_i = U \quad (34)$$

e como, P , T e μ_i são propriedades intensivas,

$$TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i = U \quad (35)$$

Difusão Multicomponente

Equação de Euler

ou na forma da entropia:

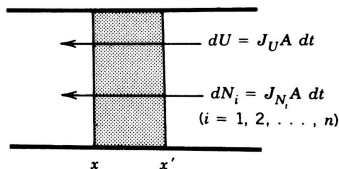
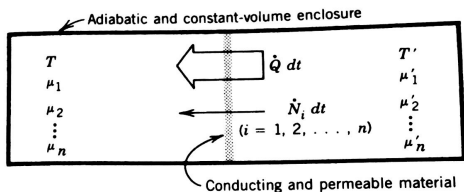
$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T}N_i \quad (36)$$

que também é chamada de **Equação de Euler**

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis

Considere um sistema agregado composto por dois subsistemas separados por uma partição como ilustrado na figura.



Os dois subsistemas têm volume fixo e então a Equação 20 se torna:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (37)$$

e para o sistema denotado por (.):

$$dS' = \frac{1}{T'} dU' - \sum_{i=1}^n \frac{\mu'_i}{T'} dN'_i \quad (38)$$

Analizando o sistema agregado isolado - ou seja, sem trabalho, sem transferência de calor e massa - constituído pelos dois subsistemas:

$$dU + dU' = 0 \quad (39)$$

$$dN_i + dN'_i = 0 \quad (40)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis

A variação da entropia do sistema isolado é obtida com as eqs. 37, 38, 39 e 40:

$$\Delta \dot{S}_{ger} dt = dS + dS' = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) dU - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu'_i}{T'} \right) dN_i \geq 0 \quad (41)$$

ou na forma de taxa e dividindo pela área da secção reta da partição onde ocorrem os fluxos:

$$\frac{\Delta \dot{S}_{ger}}{A} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \underbrace{\frac{dU/dt}{A}}_{J_U} - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu'_i}{T'} \right) \underbrace{\frac{dN_i/dt}{A}}_{J_{N_i}} \geq 0 \quad (42)$$

em que J_U é o fluxo líquido de energia através da fronteira e J_{N_i} é o fluxo molar da espécie i

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis

A equação 42 mostra que $n + 1$ fluxos contribuem para a taxa de geração de entropia por unidade de área. Observe que os fluxos são associados às diferenças entre as propriedades intensivas T e N_i através da partição. Considerando que a diferença ocorre numa distância $\Delta x = x - x'$, que é a partição que separa os dois subsistemas, tem-se:

$$\frac{\Delta \dot{S}_{ger}}{A \Delta x} = \frac{T^{-1} - (T')^{-1}}{x - x'} J_U + \sum_{i=1}^n \frac{(-\mu_i/T) - (-\mu'_i/T')}{x - x'} J_{N_i} \geq 0 \quad (43)$$

tomando o limite quando a espessura da partição tende a zero:

$$s_{ger}''' = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta \dot{S}_{ger}}{A \Delta x} = J_U \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T}}_{X_U} + \sum_{i=1}^n J_{N_i} \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \frac{-\mu_i}{T}}_{X_{N_i}} \geq 0 \quad (44)$$

em que s_{ger}''' é a taxa volumétrica - local - de geração de entropia, dada em W/Km^3

Os gradientes das propriedades intensivas X_U e N_{N_i} são as **Forças Conjugadas** associadas aos **Fluxos Conjugados** J_U e J_{N_i} respectivamente.

Em notação tensorial, a Equação (44) torna-se:

$$s_{ger}''' = \mathbf{J}_U \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{N_i} \cdot \nabla \left(\frac{-\mu_i}{T} \right) \quad (45)$$

Os dois sistemas separados pela partição estão, individualmente, em equilíbrio termodinâmico (usamos a Equação (20) para eles) e, por isso, os gradientes das propriedades intensivas não existem neles. Assim, a geração de entropia é localizada na partição.

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis

A partição, que faz parte do sistema agregado para o qual aplicamos a 1ª e 2ª leis, pode ser vista como um sanduíche de um grande número de camadas de espessura infinitesimal Δx . Em cada camada infinitesimal, vale o conceito de **Equilíbrio Termodinâmico Local**, que suporta a caracterização do estado termodinâmico de um sistema de espessura infinitesimal Δx , por uma única temperatura e um único potencial químico para cada espécie. As propriedades intensivas de uma camada diferem infinitesimalmente das propriedades da camada adjacente. Desta forma, a entropia gerada - Eq.(45) - é associada às irreversibilidades associadas às interações de massa e energia entre duas camadas infinitesimais adjacentes.

Pode-se re-escrever a 44 na forma compacta:

$$s_{ger}''' = \sum_{i=0}^n J_i X_i \geq 0, (i = 0, 1, \dots, n) \quad (46)$$

Assim, qualquer processo real de transferência de energia ou massa, implica em pelo menos um par conjugado (J_i, X_i) no qual ambos os parâmetros sejam não nulos. Se, por outro lado, todas as forças conjugadas (X_i) forem nulas, a taxa local de geração de entropia também o será.

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis

Também os conjugados de fluxo e força podem ser generalizados, a partir das equações (42) e (44) na forma:

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{da_i}{dt} \quad (47)$$

e

$$X_i = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right) \quad (48)$$

em que a_i são os argumentos da função homogênea de S , como na eq (21),

$$S = S(a_0, a_1, \dots, a_n) \quad (49)$$

Assim, os fluxos conjugados são proporcionais às derivadas temporais das propriedades extensivas que aparecem na eq (49), enquanto que as forças conjugadas correspondentes são os gradientes dos coeficientes das propriedades intensivas que aparecem na forma diferencial, eq.(22,23,24).

Evidências experimentais em transferência de calor e massa indicam que um fluxo particular (J_j) é induzido não somente pela sua força conjugada (X_j), mas também por forças conjugadas de outros fluxos, ($X_j; j \neq i$). Com isto, postula-se que um fluxo qualquer pode depender de todas as forças conjugadas ($X_i; i = 0, 1, \dots, n$) e de todas as propriedades intensivas avaliadas em um ponto de interesse. Assim,

$$J_i = J_i(X_0, X_1, \dots, X_n; T, \mu_1, \dots, \mu_n) \quad (i = 0, 1, \dots, n) \quad (50)$$

É necessário ainda garantir que o fluxo seja nulo quando todas as forças conjugadas são nulas (eq (47)):

$$(J_i)_{X_0=X_1=\dots=X_n=0} = 0, \quad (i = 0, 1, \dots, n) \quad (51)$$

Difusão Multicomponente

Relações Linearizadas

Espera um valor finito para um fluxo qualquer J_i quando houver pelo menos uma força conjugada X_i for não nula. Uma expressão analítica entre o fluxo J_i e todas as outras forças conjugadas pode ser obtida com uma expansão de Taylor para J_i em torno do ponto $X_0 = X_1 = \dots = X_n = 0$, para incrementos infinitesimais das forças conjugadas:

$$J_i = (J_i)_{X_0=X_1=\dots=X_n=0} + \frac{\partial J_i}{\partial X_0} X_0 + \dots + \frac{\partial J_i}{\partial X_n} X_n + O(2), (i = 0, 1, \dots, n)$$

(52)

Considerando que o fluxo tem que ser nulo quando não há nenhuma força conjugada não nula, eq (51), o primeiro termo da expansão é nulo e tem-se:

$$J_i = \sum_{k=0}^n L_{ik} X_k, (i = 0, 1, \dots, n) \quad (53)$$

sendo o tensor dos coeficientes das diferenciais parciais L_{ik} definido por

$$L_{ik} = \frac{\partial J_i}{\partial X_k} \quad (54)$$

e a expressão da taxa volumétrica de geração de entropia, eq.(46) torna-se:

$$s'''_{ger} = \sum_{i=0}^n \sum_{k=0}^n L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (55)$$

Tomemos, por exemplo, um sistema composto por somente dois fluxos. Os pares conjugados de fluxos e forças são (J_0, X_0) e (J_1, X_1) . As expressões linearizadas para os dois fluxos são:

$$J_0 = L_{00}X_0 + L_{01}X_1 \quad (56)$$

$$J_1 = L_{10}X_0 + L_{11}X_1 \quad (57)$$

e a expressão da taxa local de geração de entropia:

$$s_{ger}''' = L_{00}X_0^2 + (L_{01} + L_{10})X_0X_1 + L_{11}X_1^2 \geq 0 \quad (58)$$

Vale observar que a 2ª Lei da Termodinâmica está imposta pelo sinal de ≥ 0 na equação.

Difusão Multicomponente

Relações de Onsager

A equação (58) pode ser rearranjada nas seguintes formas:

$$s_{ger}''' = \left[L_{00} - \frac{(L_{01} + L_{10})^2}{4L_{11}} \right] X_0^2 + L_{11} \left(X_1 + \frac{L_{01} + L_{10}}{2L_{11}} X_0 \right)^2 \geq 0 \quad (59)$$

$$s_{ger}''' = L_{00} \left(X_0 + \frac{L_{01} + L_{10}}{2L_{00}} X_1 \right)^2 + \left[L_{11} - \frac{(L_{01} + L_{10})^2}{4L_{00}} \right] X_1^2 \geq 0 \quad (60)$$

Para satisfazer a 2a Lei da Termodinâmica, os coeficientes L_{ik} devem satisfazer:

$$L_{00} \geq 0 \quad (61)$$

$$L_{11} \geq 0 \quad (62)$$

$$L_{00}L_{11} \geq \left[\frac{1}{2} (L_{01} + L_{10}) \right]^2 \quad (63)$$

Difusão Multicomponente

Fluxo de energia e Lei de Fourier

A inequação (61) tem implicação direta na definição da condutibilidade térmica k da Lei de Fourier. Para o caso do fluxo de energia J_U - ou J_0 nesta discussão com somente dois fluxos - onde não haja movimento de massa, ou seja, o fluxo de energia é somente por condução, pode-se invocar a Lei de Fourier, para um meio isotrópico :

$$J_0 = q'' = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (64)$$

Igualando-se a eq.(64) à expressão linearizada do fluxo, único, de energia

$$J_0 = L_{00} \frac{\partial}{\partial x} (T^{-1}) \quad (65)$$

conclui-se que

$$L_{00} = T^2 k \quad (66)$$

Difusão Multicomponente

Fluxo de energia e Lei de Fourier

Assim, o coeficiente L_{00} não somente é proporcional a k , mas também tem o mesmo sinal. Como L_{00} tem que ser positivo, pela imposição da 2a Lei da Termodinâmica na forma da eq (61), k também tem que ser positivo.

Discussão análoga pode ser feita para o fluxo de massa de uma espécie i , sob a influência unicamente do gradiente da concentração da mesma espécie, ou seja, quando o fluxo é expresso pela Lei de Fick. Neste caso, o coeficiente de difusão binário D_{ij} não pode ser negativo.

Da equação (58) da taxa local de geração de entropia para dois fluxos $-J_0, J_1$, verifica-se que a dimensão dos coeficientes é a dimensão da taxa de geração de entropia dividido pela dimensão do produto de duas forças conjugadas. Assim, para um processo irreversível de dois fluxos, a dimensão dos coeficientes é a mesma. Existem evidências experimentais que sugerem que, para fenômenos irreversíveis de dois fluxos, a magnitude dos coeficientes seja a mesma. O trabalho de Onsager REFERENCIA é a base para chamada **Relação de Reciprocidade de Onsager**:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (67)$$

Do ponto de vista macroscópico da termodinâmica clássica, esta relação é adotada como um postulado, que ainda merece suporte ou rejeição com observações físicas.

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

O processo irreversível de transferência de massa para uma mistura binária e isotérmica é descrito convenientemente pela Lei de Fick. Entretanto, para misturas com mais de duas espécies e não isotérmicas, o processo de transferência de massa requer uma descrição mais detalhada.

Consideremos inicialmente um processo de transferência de massa de uma mistura binária não isotérmica, como ilustrado na figura (17). Os três fluxos e três forças conjugadas são:

$$J_U = L_{00} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{01} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) + L_{02} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right) \quad (68)$$

$$J_{N_1} = L_{10} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{11} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) + L_{12} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right) \quad (69)$$

$$J_{N_2} = L_{20} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{21} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) + L_{22} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right) \quad (70)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

Se a mistura, como um todo, é estacionária em relação ao sistema de coordenadas de referência, a taxa volumétrica líquida de escoamento na partição é nula:

$$\bar{v}_1 J_{N_1} + \bar{v}_2 J_{N_2} = 0 \quad (71)$$

em que \bar{v}_i é o volume molar da espécie i . Os fluxos molares podem ser combinados com a eq.(71) de forma a eliminar-se o termo $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right)$. Multiplicando-se as equações dos fluxos molares pelos respectivos volumes molares:

$$\bar{v}_1 J_{N_1} = \left[L_{10} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{11} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) + L_{12} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right) \right] \bar{v}_1 \quad (72)$$

$$\bar{v}_2 J_{N_2} = \left[L_{20} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{21} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) + L_{22} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right) \right] \bar{v}_2 \quad (73)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

Somando-se as eqs. (72) e (73) e com uso da eq.(71), tem-se:

$$\underbrace{(\bar{v}_1 L_{10} + \bar{v}_2 L_{20})}_{A_1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \underbrace{(\bar{v}_1 L_{11} + \bar{v}_2 L_{21})}_{A_2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) = \underbrace{(\bar{v}_1 L_{12} + \bar{v}_2 L_{22})}_{A_3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right) \quad (74)$$

ou ainda:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right) = \left[-\frac{A_1}{A_3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{A_2}{A_3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) \right] \quad (75)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

Assim, o dois fluxos, J_U e J_{N_1} , podem ser re-escritos em função das duas forças conjugadas independentes, $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$ e $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right)$:

$$J_U = \underbrace{\left(L_{00} - L_{02} \frac{A_1}{A_3} \right)}_{L_{00'}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \underbrace{\left(L_{01} - L_{02} \frac{A_2}{A_3} \right)}_{L_{01'}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) \quad (76)$$

$$J_{N_1} = \underbrace{\left(L_{10} - L_{12} \frac{A_1}{A_3} \right)}_{L_{10'}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \underbrace{\left(L_{11} - L_{12} \frac{A_2}{A_3} \right)}_{L_{11'}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) \quad (77)$$

ou na forma compacta:

$$J_U = L_{00'} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{01'} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) \quad (78)$$

$$J_{N_1} = L_{10'} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{11'} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) \quad (79)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

Observe que:

- os coeficientes $L_{00'}$, $L_{01'}$, $L_{10'}$ e $L_{11'}$ são completamente diferentes dos escritos nas equações (43), (69) e (70);
- neste processo de transporte de massa, somente dois dos três fluxos originais e duas das três forças conjugadas originais podem variar de forma independente. O terceiro fluxo, J_{N_2} , e a terceira força conjugada, $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_2}{T} \right)$, podem ser prontamente calculados com auxílio das equações (71) e (75), respectivamente.

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

As forças conjugadas $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$ e $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right)$ podem ser reescritas na forma de gradientes da temperatura e da fração molar. Para isso, consideremos uma mistura de gases ideais, para a qual o potencial químico μ_1 só depende da temperatura T , pressão P e fração molar x_1 na forma:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{x_1=1}(T, P, x_i) + \bar{R}T \ln x_i \quad (80)$$

em que $\mu_i^{x_1=1}$ significa o valor máximo do potencial químico, que é quando a espécie é a única componente do sistema. Pode-se escrever na forma:

$$\mu_1(T, P, x_1) = \bar{g}_1(T, P) + \bar{R}T \ln x_1 \quad (81)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

Assumindo-se, por simplicidade, que a pressão local seja uniforme, pode-se calcular a variação do potencial químico com a distância x :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\mu_1}{T} \right) = \left(\frac{\bar{g}_1}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\bar{R}}{x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x} \quad (82)$$

Substituindo esta equação (82) nas equações (78) e (79) tem-se as expressões na forma dos gradientes de temperatura e fração molar:

$$J_U = \underbrace{\left[-\frac{L_{00'}}{T^2} - L_{01'} \left(-\frac{\bar{g}_1}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial T} \right) \right]}_{-D_{00'}} \frac{\partial T}{\partial x} - \underbrace{L_{01'} \frac{\bar{R}}{x_1}}_{D_{01'}} \frac{\partial x_1}{\partial x} \quad (83)$$

$$J_{N_1} = \underbrace{\left[-\frac{L_{10'}}{T^2} - L_{11'} \left(-\frac{\bar{g}_1}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial \bar{g}_1}{\partial T} \right) \right]}_{-D_{10'}} \frac{\partial T}{\partial x} - \underbrace{L_{11'} \frac{\bar{R}}{x_1}}_{D_{11'}} \frac{\partial x_1}{\partial x} \quad (84)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

então, os dois fluxos, de energia e massa, para uma mistura binária, não isotérmica, estacionária podem ser escritos:

$$J_U = -D_{00'} \frac{\partial T}{\partial x} - D_{01'} \frac{\partial x_1}{\partial x} \quad (85)$$

$$J_{N_1} = -D_{10'} \frac{\partial T}{\partial x} - D_{11'} \frac{\partial x_1}{\partial x} \quad (86)$$

observe que quatro coeficientes de "Difusividade", $D_{00'}$, $D_{01'}$, $D_{10'}$ e $D_{11'}$, só dependem dos coeficientes originais L_{ik} e das propriedades intensivas T e \bar{g}_1 .

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

Pode-se escrever os fluxos e forças conjugadas em base mássica. O fluxo mássico da espécie i , J_{m_i} é igual ao fluxo molar, J_{N_i} , multiplicado pela massa molar, M_i :

$$J_{m_i} = M_i J_{N_i} \quad (87)$$

A fração molar pode ser convertida em concentração mássica por:

$$C_1 = \frac{M_1}{\bar{V}} x_1 \quad (88)$$

onde \bar{V} é o volume molar da mistura na posição x , em metro cúbico por mol da mistura. O fluxo mássico é dado em kilogramas do constituinte 1 por segundo e por metro quadrado. A concentração mássica é dada em kilogramas do constituinte 1 por metro cúbico.

Assim, os fluxos podem ser reescritos como:

$$J_U = -D_{00} \frac{dT}{dz} - \underbrace{D_{01} \frac{dC_1}{dz}}_{\text{Dufour}} \quad (89)$$

$$J_{m1} = \underbrace{-D_{10} \frac{dT}{dz}}_{\text{Soret}} - D_{11} \frac{dC_1}{dz} \quad (90)$$

Os termos associados aos coeficientes D_{01} e D_{10} são chamados de efeito Dufour e Soret respectivamente.

Estas expressões dos fluxos em base mássica permitem algumas conclusões:

- Se os efeitos Dufour e Soret puderem ser negligenciados - justificado para combustão turbulenta -, os coeficientes L_{01} , L_{02} , L_{10} , L_{12} , L_{20} e L_{21} nas equações (43), (69) e (70) são nulos. Neste caso, analisando-se as equações (43), (69), (70), 74 a 79, comparando-se 83 com a Lei de Fourier 64 verifica-se que $L_{00} = kT^2$.
- Se a mistura for isotérmica, o fluxo mássico da espécie 1, J_{m1} , é somente função do gradiente de concentração, $J_{m1} = -D_{11} \frac{dC_1}{dz}$, que é a Lei de Fick. Veja que as unidades do coeficiente D_{11} são $[m^2/s]$ e que ele tem que ser positivo, uma vez que o seu homólogo, L_{11} , pela imposição da 2a. Lei, eq.(62), tem que ser positivo.

ainda:

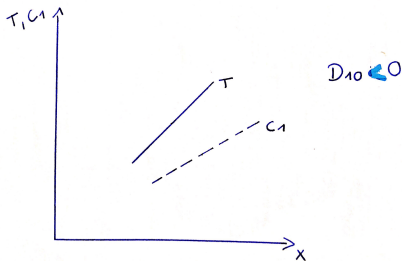
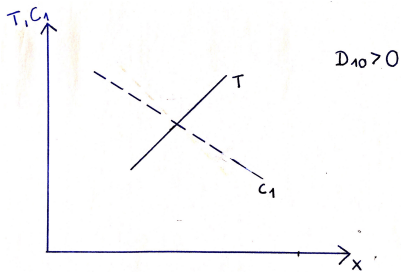
- se o fluxo mássico da espécie for nulo, $J_{m1} = 0$, a imposição de um gradiente de temperatura entre os dois lados da partição da figura (17) induzirá uma separação das espécies constituintes na forma:

$$\frac{dC_1}{dT} = -\frac{D_{10}}{D_{11}}, (J_{m1} = 0) \quad (91)$$

A 2a Lei da Termodinâmica não impõe os sinais para D_{01} e D_{10} - veja a eq.(63) para os coeficientes homólogos L_{01} e L_{10} . Assim, os gradientes $\frac{dC_1}{dx}$ e $\frac{dT}{dx}$ podem ter ou não o mesmo sinal no sistema de coordenadas adotado (figura 46 e 46).

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa



Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

Para que o gradiente de temperatura seja mantido é necessário que $J_U = 0$. Isto implica que

$$\frac{dC_1}{dT} = -\frac{D_{00}}{D_{01}}, (J_U = 0) \quad (92)$$

ou seja, igualando-se as eqs. (91) e (92), tem-se que:

$$D_{01}D_{10} = D_{11}D_{00} \quad (93)$$

Observe que esta relação é satisfeita também para coeficientes D_{01} e D_{10} negativos. Utilizando a Relação de Reciprocidade de Onsager, $D_{01} = D_{10}$, conclui-se que:

$$D_{01} = \sqrt{D_{11}D_{00}} \quad (94)$$

Difusão Multicomponente

Processos Irreversíveis - Difusão de Massa

A relação, eq.(94), de coeficientes de difusão mantém o gradiente de temperatura, pela indução do gradiente de concentração. No outro extremo, se o efeitos de Dufour e Soret forem desprezíveis, $D_{01} = D_{10} = 0$, o gradiente de temperatura imposto diminui até que as duas partes do sistema tenham a mesma temperatura.

- Análise análoga pode ser feita para um sistema isotérmico no qual um gradiente de concentração é imposto.

Difusão Multicomponente

Difusão de Massa - Cálculo dos Coeficientes de Difusão

Precisamos agora expressões fenomenológicas ou constitutivas para o cálculo dos coeficientes de difusão. A velocidade de difusão da espécie i , $V_{k,i}$ relativa à velocidade da mistura, v_i , é obtida pela solução dos sistema de equações:

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^N \left[\frac{X_i X_j}{\mathbf{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{k,i} - \mathbf{v}_{j,i}) \right] + (Y_i - X_i) \frac{\Delta P}{P} \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (95)$$

Fluxo de massa difusivo da espécie i , $\dot{m}_{i,dif}''$:

$$\dot{m}_{i,dif}'' = \dot{m}_{i,dif,\chi}'' + \dot{m}_{i,dif,T}'' + \dot{m}_{i,dif,P}'' + \dot{m}_{i,dif,f}'' \quad (96)$$

onde χ , T , P e f significam difusão ordinária, térmica, de pressão e por forças de corpo respectivamente.

As velocidades de difusão - sempre relativas à velocidade da mistura - são adicionadas vetorialmente como:

$$\mathbf{v}_{i,dif}'' = \mathbf{v}_{i,dif,\chi}'' + \mathbf{v}_{i,dif,T}'' + \mathbf{v}_{i,dif,P}'' + \mathbf{v}_{i,dif,f}'' \quad (97)$$

Difusão Multicomponente

- Em sistemas de combustão típicos, os gradientes de pressão não produzem difusão significativa.
- Também os efeitos de força de corpo, seja pela ação diferenciada da gravidade sobre as diferentes espécies, seja pela interação entre espécies químicas carregadas eletricamente (ions) com campos elétricos, são desprezíveis.
- Neste curso, são consideradas somente a difusão ordinária e térmica

Difusão Multicomponente

- No modelo de Gás Ideal, a difusão ordinária é dada por:

$$\dot{m}_{i,dif,\chi}'' = \frac{P}{R_u T} \frac{MW_i}{MW_{mis}} \sum_{j=1}^N MW_j D_{ij} \nabla \chi_j \quad (98)$$

sendo: MW_i e MW_{mis} as massas molares da espécie i e da mistura respectivamente; D_{ij} os **coeficientes de difusão multicomponente comuns**

Equação de Stefan-Maxwell para a velocidade de difusão da espécie i :

$$\nabla \chi_i = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\chi_i \chi_j}{\mathbf{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{j,dif,\chi} - \mathbf{v}_{i,dif,\chi}) \right] \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (99)$$

A velocidade de difusão térmica para a espécie i :

$$\mathbf{v}_{i,dif,T} = - \frac{D_i^T}{\rho Y_i} \frac{1}{T} \nabla T \quad (100)$$

sendo D_i^T o Coeficiente de Difusão Térmica (pode ser positivo ou negativo)

- Cálculo dos Coeficientes de Difusão Multicomponentes
Envolve solução de matrizes e calculos de coeficiente de difusão binarios
- Cálculo Simplificado do Coeficientes de Difusão Binário
Aplicação da Lei de Fick para $N - 1$ espécies

$$\dot{m}_{i,dif\chi}'' = -\rho D_{im} \nabla Y_j, i = 1, 2, \dots N \quad (101)$$

e

$$\mathbf{v}_{i,dif\chi}'' = -\frac{D_{im}}{Y_i} \nabla Y_i, i = 1, 2, \dots N \quad (102)$$

sendo D_{im} o **Coeficiente de Difusão Binária Efetiva**

Para garantir a conservação da massa da mistura, é necessário garantir que:

$$\sum_{i=1}^N \rho Y_i \mathbf{v}_{i,dif\chi} = 0 \quad (103)$$

ou para a especie mais abundante (normalmente N_2):

$$\mathbf{v}_{N,dif\chi} = -\frac{1}{Y_N} \sum_{i=1}^{N-1} Y_i \mathbf{v}_{i,dif\chi} \quad (104)$$

e o coeficiente binario efetivo:

$$D_{im} = \frac{1 - \chi}{\sum_{j \neq i} \left(\frac{\chi_j}{D_{ij}} \right)}, i = 1, 2, \dots, (N - 1) \quad (105)$$

Thank you!

Contact: guenther@usp.br