- Concentracion molar de i en la mezcla (C_i)

$$C_i = \frac{\partial N_i}{\partial V}$$ V: Volumen de mezcla; N_i: moles de i

- Concentracion molar total de la mezcla (C)

$$C = \frac{\Sigma \partial N_i}{\partial V} = \Sigma C_i$$

- Densidad de i en la mezcla (ρ_i)

$$\rho_i = \frac{\partial m_i}{\partial V}$$ m_i: masa de i

- Densidad total de la mezcla (ρ)

$$\rho = \frac{\Sigma \partial m_i}{\partial V} = \Sigma \rho_i$$

- Relacion entre ρ_i y C_i

$$\rho_i = M_i C_i$$ M_i: masa molecular de i

- Fraccion molar de i $(x_i$ o $y_i)$

$$x_i = \frac{C_i}{C}$$

- Fraccion molar total de la mezcla $(x_T$ o $y_T)$

$$x_T = 1$$

- Fraccion masica de i (w_i)

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho}$$

- Fraccion masica total de la mezcla (w_T)

$$w_T = 1$$

- "Peso molecular de una mezcla" (M)

$$M = \frac{\rho}{C} \longrightarrow \begin{array}{l} 1: \; M = \Sigma x_i M_i \\ 2: \; \frac{1}{M} = \Sigma \frac{w_i}{M_i} \end{array}$$

- Flujo molar de i $(\vec{N_i})$

$$\vec{N_i} = C_i \cdot \vec{V_i}$$ $\vec{V_i}$: velocidad individual de i

- Flujo molar total de mezcla $(\vec{N})$

$$\vec{N} = \Sigma \vec{N_i}$$ (puede ser 0)

- Flujo masico de i $(\vec{n_i})$

$$\vec{n_i} = \rho_i \vec{V_i}$$

- Flujo másico total de mezcla $(\vec{n})$

$$\vec{n} = \Sigma \vec{n_i}$$

- Relación entre $\vec{n_i}$ y $\vec{N_i}$

$$\vec{n_i} = M_i \cdot \vec{N_i} \qquad (\vec{n} \neq M \cdot \vec{N})$$

- Velocidad masica media $(\vec{V}_{(m)})$

$$\vec{V}_{(m)} = \Sigma w_i \vec{V_i}$$

- Velocidad molar media $(\vec{V}_{(M)})$

$$\vec{V}_{(M)} = \Sigma x_i \vec{V_i}$$

- Flujo difusivo molar de i $(\vec{J_i})$

$$\vec{J_i} = C_i (\vec{V_i} - \vec{V}_{(M)})$$

- Flujo difusivo masico de i $(\vec{j_i})$

$$\vec{j_i} = \rho_i (\vec{V_i} - \vec{V}_{(m)})$$

- Flujo difusivo molar de la mezcla $(\vec{J})$

$$\vec{J} = \Sigma \vec{J_i} = 0$$

- Flujo difusivo masico de la mezcla $(\vec{j})$

$$\vec{j} = \Sigma \vec{j_i} = 0$$

- Relación entre $\vec{N_i}$ y $\vec{J_i}$

$$\vec{N_i} = \underbrace{\vec{J_i}}_{DIF} + \underbrace{x_i \vec{N}}_{CONV}$$

- Relación entre $\vec{n_i}$ y $\vec{j_i}$

$$\vec{n_i} = \underbrace{\vec{j_i}}_{DIF} + \underbrace{w_i \vec{n}}_{CONV}$$

Sistemas binarios

$$x_A + x_B = 1 \qquad \vec{\nabla} x_A + \vec{\nabla} x_B = 0$$
$$\vec{J_A} + \vec{J_B} = 0 \qquad \vec{j_A} + \vec{j_B} = 0$$

- Ley de Fick

$$\vec{J_A} = -C D_{AB} \vec{\nabla} x_A \qquad \vec{J_B} = -C D_{AB} \vec{\nabla} x_B$$
$$\vec{j_A} = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} w_A \qquad \vec{j_B} = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} w_B$$

- Relacion entre $\vec{J_A}$ y $\vec{j_A}$

$$\vec{J_A} = \frac{M}{M_A M_B} \vec{j_A}$$

- Relacion entre $\vec{\nabla} x_A$ y $\vec{\nabla} w_A$

$$\vec{\nabla} x_A = \frac{M^2}{M_A M_B} \vec{\nabla} w_B$$

- Difusividades en diluciones infinitas (D_{AB}^{o})

$$D_{AB}^{o} = \lim_{x_A \to 0} D_{AB}(T, P, x_A)$$

$$\mathcal{D}_{BA}^{\circ} = \lim_{x_A \to 1} \mathcal{D}_{AB}(T, P, x_A)$$

Ojo: Aunque $\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{BA} \Rightarrow \mathcal{D}_{AB}^{\circ} \neq \mathcal{D}_{BA}^{\circ}$

- Teoría de Maxwell & Stefan

$$\vec{\nabla}_{T,P}\mu_A = -F_{AB}\, C_B (\vec{V}_A - \vec{V}_B)$$

luego $\quad \vec{J}_A = -\dfrac{x_A}{F_{AB}} \left(\dfrac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{T,P} \vec{\nabla} x_A$

- Difusividad de Maxwell & Stefan ($\mathbb{D}_{AB}$)

$$\mathbb{D}_{AB} = \frac{RT}{cF_{AB}}$$

- Relacion entre difusividad de Fick y de Maxwell & Stefan

$$\mathcal{D}_{AB} = \mathbb{D}_{AB} \underbrace{\left[1 + x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A}\right)_{T,P}\right]}_{\alpha\text{ : factor termodinamico}}$$

disoluciones ideales

$$\gamma_A = 1 \longrightarrow \alpha_{AB} = 1 \longrightarrow \mathcal{D}_{AB} = \mathbb{D}_{AB}$$

Estimación de difusividades

Gases $\left(\begin{array}{l}\text{Función fuerte : } T \text{ y } [\ ] \\ \text{Función debil : } P\end{array}\right)$

1) Datos experimentales
   - Unidades: cm^2/s o m^2/s
   - Tipicos: $0,1 - 1 \ cm^2/s$

2) Teoría cinética de los gases

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{3}{16}\, \frac{f_D}{n \pi \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left[2\pi K T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2}$$

- n: densidad molecular o # moléculas por unidad de vol

$$n = C \cdot n^{\circ}_{avog} \qquad n^{\circ}_{Avog} = 6{,}022 \cdot 10^{23}$$

$$C = \frac{n}{V} \overset{G.I}{=} \frac{P}{RT}$$

(P≤ 1)

- K: cte de Boltzmann

$$K = R / n^{\circ}_{Avog} \approx 1{,}38 \times 10^{-23} \ \frac{J}{atm \cdot K}$$

Ya que $R = 8{,}314 \ J/K\,mol = 0{,}082 \ \dfrac{L \ atm}{K \ mol}$

- $M_A; M_B$: masas moleculares
- T : Temperatura absoluta (K)
- f_D : factor de ajuste $\quad f_D \approx 1$
- σ_{AB} : diametro de colision o distancia entre los centros moleculares

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \qquad \sigma_A, \sigma_B \text{ : diametros moleculares (Tabulados)}$$

- Ω_D : integral de colisión

$$\Omega_D = \frac{1{,}06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0{,}19300}{\exp(0{,}47635\,T^*)} + \frac{1{,}03587}{\exp(1{,}52996\,T^*)} + \frac{1{,}76474}{\exp(3{,}89411\,T^*)}$$

donde T^* : temperatura adimensional

$$T^* = \frac{T}{(\varepsilon/K)_{AB}}$$

$\left(\dfrac{\varepsilon}{K}\right)_{AB}$: temperatura característica

$$(\varepsilon/K)_{AB} = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\varepsilon}{K}\right)_A \left(\frac{\varepsilon}{K}\right)_B}_{\text{tabuladas}}}$$

Si $\sigma_A, \sigma_B, \dfrac{\varepsilon}{K}_A$ y $\dfrac{\varepsilon}{K}_B$ no estan tabuladas, pueden estimarse por:

- Wilke y Lee

$$\frac{\varepsilon}{K} = 1{,}21\, T_b \qquad \underset{[\mathring{A}]}{\sigma} = 1{,}18\, \underset{[cm^3/mol]}{V_b^{1/3}}$$

T_b : Temperatura de ebullición

V_b : volumen molar de ebullicion

- Chung et al

$$\frac{\varepsilon}{K} = \frac{T_c}{1{,}2593} \qquad \underset{[\mathring{A}]}{\sigma} = 0{,}809\, \underset{[cm^3/mol]}{V_c^{1/3}}$$

T_c : Temperatura critica

V_c : Volumen molar critico

tambien aparece como

$$\mathcal{D}_{AB} = B \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

con $B = 1,8583 \times 10^{-3}$

si $\mathcal{D}_{AB} = [cm^2/s]$, $P = [atm]$, $T[K]$, σ_{AB} [Å]

y $B = 1,883 \times 10^{-22}$

si $\mathcal{D}_{AB} = [m^2/s]$, $P = [Pa]$, $T[K]$, y σ_{AB} [m]

3) Extrapolacion

$$\mathcal{D}_{AB}(T_2,P_2) = \mathcal{D}_{AB}(T_1,P_1) \frac{P_1}{P_2} \underbrace{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \frac{\Omega_D(T_1^*)}{\Omega_D(T_2^*)}}_{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^m}$$

con $m \begin{cases} \to 1,75 \\ \to 2 \end{cases}$ International critic tables

4) Correlaciones empíricas

a: Arnold (1930)

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0,00837\, T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2 \left(1 + \frac{S_{AB}}{T}\right)} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

con

$\mathcal{D}_{AB} = [cm^2/s]$, $P = [atm]$, $T = [K]$, $V [cm^3/mol]$

$$S_{AB} = 11,76 \frac{\sqrt{V_A V_B}}{[V_A^{1/3} + V_B^{1/3}]^3} \sqrt{T_{bA} T_{bB}}$$

V_A y V_B se obtienen mediante el método de Le Bas

b: Gilliland

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0,0043\, T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

con mismas unidades de arnold

c: Wilke y Lee

"Usa la forma alternativa de la Teoria cinetica, con el param. B"

$$B = \frac{10^{-3}}{1-\Delta}\left[2,14 - 0,492\sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}\right]$$

con $\mathcal{D}_{AB} = [cm^2/s]$, $P = [atm]$, $T = [K]$, $\sigma = [Å]$

regularmente

$1 - \Delta \approx 1 - 0,04 \approx F_D \approx 1$

d: Fuller (1966)

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{1,00 \times 10^{-3}\, T^{1,75}}{P\left[(\Sigma_A v)^{1/3} + (\Sigma_B v)^{1/3}\right]^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

con $\mathcal{D}_{AB} = [cm^2/s]$, $P = [atm]$, $T[K]$

v: volumenes de difusion (Tablas)

Líquidos $\begin{pmatrix} \text{Función fuerte: } T \text{ y } [\ ] \\ \text{Función debil: } P \end{pmatrix}$

1) Datos experimentales

- $\mathcal{D}_{AB}^0$
- Aplicar interpolacion
  - ~ Darken: $\mathbb{D}_{AB} = X_A \mathcal{D}_{BA}^0 + X_B \mathcal{D}_{BA}^0$
  - ~ Vignes: $\mathbb{D}_{AB} = (\mathcal{D}_{BA}^0)^{X_A} (\mathcal{D}_{AB}^0)^{X_B}$
  - ~ u otros ...
- Introduzco el factor termodinamico

$$\mathcal{D}_{AB} = \mathbb{D}_{AB}\, \alpha_{AB}$$

$$\alpha_{AB} = \left[1 + X_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A}\right)_{T,P}\right]$$

$\ln \gamma_A$: ~ Margules

$$\ln \gamma_A = A X_B^2$$

~ Van Laar

$$\ln \gamma_A = \frac{A B^2 X_B^2}{(A X_A + B X_B)^2}$$

~ otros ...

2) Regla de Toor

$$\mathcal{D}_{AB} = 10^{-5}\ cm^2/s$$

3) Difusividades a dilución infinita (Correlaciones empíricas)

a: Stokes-Einstein

$$\frac{\mathcal{D}_{AB}^0 \mu_B}{T} = \frac{k}{\nu \pi r_A}$$ r_A: "radio" de A

μ_B: viscosidad del solvente B

k: cte Boltzmann

ν: condicion de borde $\begin{cases} \to 4 \text{ (si no hay friccion)} \\ \to 6 \text{ (no desliz)} \end{cases}$

b.- Wilke y Chang (1955)

$$\frac{D_{AB}^{\circ}\mu_B}{T} = 7{,}4\times10^{-8}\frac{(\phi_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0,6}}$$

para D_{AB}° en $[cm^2/s]$, μ_B en [cP] y T en [K]

donde ϕ_B: factor de asociación
- Agua $\phi_B = 2{,}6$
- Metanol $\phi_B = 1{,}9$
- etanol $\phi_B = 1{,}5$
- disolv. no aso $= 1$

M_B: peso molecular

V_A: volumen molar $[cm^3/mol]$ — Le Bas / Experim

(V_A para agua $= 75{,}6$) Boiling

(Olvidar V_A puro agua $= 18\ cm^3/mol$ pero $D_{AB}^{\circ} = \frac{D_{AB}^{\circ}}{3}$)

c.- Tyn y Calus (1975a)

$$\frac{D_{AB}^{\circ}\mu_B}{T} = 8{,}93\times10^{-8}\left(\frac{V_A}{V_B^2}\right)^{1/6}\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{0,6}$$

Para D_{AB}° en $[cm^2/s]$, μ_B en [cP] y T en [K]

donde V_A, V_B: volumen molar en ebullición $[cm^3/mol]$

P_i: paracor

$P_i = V_i \sigma^{1/4}$ V: volumen molar; σ: tensión superficial

condiciones
- $\mu_B < 20 - 30\ cP$
- si soluto es agua: $V_A = 37{,}4\ cm^3/mol$, $P_A = 105{,}2 \left[\frac{cm^3\, g^{1/4}}{mol\ s^{1/2}}\right]$
- Si el soluto (A) es un ácido orgánico diluido se requieren valores especiales de P_A a menos que (B) sea agua, metanol o butanol
- si el soluto A no es polar, y B es un monoalcohol V_B y P_B deben multiplicarse por $8\mu_B$ con μ_B en [cP]

Otra forma de escribir la relación es:

$$\frac{D_{AB}^{\circ}\mu_B}{T} = 8{,}93\times10^{-8}\frac{V_B^{0,267}}{V_A^{0,433}}\left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A}\right)^{0,15}$$

si $\sigma_A \cong \sigma_B$ entonces:

$$\frac{D_{AB}^{\circ}\mu_B}{T} = 8{,}93\times10^{-8}\frac{V_B^{0,267}}{V_A^{0,433}}$$

d.- Hayduk y Minhas (1982)

- Para parafinas normales (n-alcanos solv: C5 - C16; solt: C5 - C32)

$$\frac{D_{AB}^{\circ}\mu^{0,791-\frac{10,2}{V_A}}}{T^{1,47}} = 13{,}3\times10^{-8}\, V_A^{-0,71}$$

- Para disoluciones acuosas ($B = H_2O$)

$$\frac{D_{AB}^{\circ}\mu_B^{1,12-\frac{9,58}{V_A}}}{T^{1,52}} = 1{,}25\times10^{-8}\left(V_A^{-0,19} - 0{,}292\right)$$

- Para disoluciones no acuosas de líquidos no electrolíticos

$$\frac{D_{AB}^{\circ}\mu_B^{0,92}}{T^{1,29}} = 1{,}55\times10^{-8}\, V_B^{-0,23}\frac{P_B^{0,5}}{P_A^{0,42}}$$

$$= 1{,}55\times10^{-8}\times\frac{V_B^{0,27}}{V_A^{0,42}}\times\frac{\sigma_A^{0,125}}{\sigma_B^{0,105}}$$

si $\sigma_A \approx \sigma_B$

$$= 1{,}55\times10^{-8}\frac{V_B^{0,27}}{V_A^{0,42}}$$

4) Difusividades a disoluciones intermedias

Primero

a.- Lewis y Randall en los extremos

$\gamma_B = 1$ $\gamma_A = H_A^{*} \rightarrow$ (cte. Henry)

$$\lim_{x_A\to 0} \mathfrak{D}_{AB} = D_{AB}^{\circ}$$

$$\lim_{x_A\to 1} \mathfrak{D}_{AB} = D_{BA}^{\circ}$$

b.- Darken $\mathfrak{D}_{AB} = x_A D_{BA}^{\circ} + x_B D_{AB}^{\circ}$

c.- Vignes $\mathfrak{D}_{AB} = (D_{BA}^{\circ})^{x_A}(D_{AB}^{\circ})^{x_B}$

d.- Leffler y Cullinan

$$\mathfrak{D}_{AB}\,\mu = (D_{AB}^{\circ}\mu_B)^{x_B}(D_{BA}^{\circ}\mu_A)^{x_A}$$

Segundo

$$D_{AB} = \mathfrak{D}_{AB}\left[1 + x_A \left(\frac{\partial \ln\gamma_A}{\partial x_A}\right)_{T,P}\right]$$

a: Margulles simétrica

$$\ln \gamma_A = A X_B^2$$

b: Van Laar

$$\ln \gamma_A = \frac{A B^2 X_B^2}{(A X_A + B X_B)^2}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} = \frac{2 X_A X_B (AB)^2}{(A X_A + B X_B)^3}$$

c: Wilson

$$\ln \gamma_1 = -\ln(X_1 + X_2 A_{12}) + X_2 \left(\frac{A_{12}}{X_1 + X_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{X_2 + X_1 A_{21}} \right)$$

d: NRTL

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(X_2 + X_1 G_{12})^2} \right]$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \qquad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

$\underbrace{\alpha, b_{12}, b_{21},}$ Dependen de la sustancia

Ecuaciones de continuidad

• Forma general

$$\left\{ \begin{matrix} \text{Tasa de} \\ \text{acumulación} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} \text{Tasa neta} \\ \text{de entrada} \\ \text{/ salida} \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \text{tasa de} \\ \text{producción} \\ \text{/ consumo} \end{matrix} \right\}$$

• Ecuación de continuidad molar del componente i

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N_i} = R_i'''$$

• Ecuación de continuidad másica del componente i

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n_i} = r_i'''$$

• Ecuación de continuidad molar de la mezcla

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N} = \Sigma R_i'''$$

• Ecuación de continuidad másica de la mezcla

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{n} = 0$$

X Ecuaciones molares de continuidad en tres sistemas de coordenadas

<u>Rectangulares</u>

"componente"

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial N_{iy}}{\partial y} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) = R_i'''$$

"Total"

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_x}{\partial x} + \frac{\partial N_y}{\partial y} + \frac{\partial N_z}{\partial z} \right) = \Sigma R_i'''$$

<u>Cilíndricas</u>

"componente"

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r N_{ir})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{i\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) = R_i'''$$

"total"

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r N_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial N_z}{\partial z} \right) = \Sigma R_i'''$$

<u>Esféricas</u>

"componente"

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 N_{ir})}{\partial r} + \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta} \left(\frac{\partial (N_{i\theta} \operatorname{sen}\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{i\varphi}}{\partial \varphi} \right) \right) = R_i'''$$

"Total"

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 N_{ir})}{\partial r} + \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta} \left(\frac{\partial (N_\theta \operatorname{sen}\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{i\varphi}}{\partial \varphi} \right) \right) = \Sigma R_i'''$$

X Ecuaciones másicas de continuidad en tres sistemas de coordenadas

<u>Rectangulares</u>

"componente"

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial n_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial n_{iy}}{\partial y} + \frac{\partial n_{iz}}{\partial z} \right) = R_i''' M_i$$

"total"

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial n_z}{\partial z} \right) = 0$$

Cilindricas

"componente"

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial (r n_{ir})}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial n_{i\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial n_{iz}}{\partial z}\right) = R_i''' M_i$$

"total"

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial (r n_r)}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial n_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial n_z}{\partial z}\right) = 0$$

Esfericas

"componente"

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial (r^2 n_{ir})}{\partial r} + \frac{1}{r\,\text{sen}\theta}\left(\frac{\partial n_{i\theta}\,\text{sen}\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial n_{i\phi}}{\partial \phi}\right)\right) = R_i''' M_i$$

"total"

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial (r^2 n_r)}{\partial r} + \frac{1}{r\,\text{sen}\theta}\left(\frac{\partial n_\theta\,\text{sen}\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial n_\phi}{\partial \phi}\right)\right) = 0$$

Casos por terminos

$\frac{\partial}{\partial t}\begin{cases} = 0 & \text{estacionario} \\ \neq 0 & \text{transitorio}\end{cases}$ $\quad R'''\begin{cases}\text{sin rxn} \\ \text{con rxn}\end{cases}$

$\vec{\nabla}\begin{cases}\text{uni} \\ \text{bi} \\ \text{tri}\end{cases}$ direccional $\quad i\begin{cases}\text{binario} \\ \text{ternario} \\ \text{superior}\end{cases}$

Difusion EE., sin rxn, unidireccional, binaria

- Coordenadas rectangulares

$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0 \quad N_{Az} = \text{cte}; \quad \frac{\partial N_z}{\partial z} = 0 \quad N_z = \text{cte}$

$$N_{Az} - X_A N_z = -c\mathcal{D}_{AB}\frac{\partial X_A}{\partial z}$$

CB1: $X_A = X_{A1}$ @ $z = z_1$
CB2: $X_A = X_{A2}$ @ $z = z_2$

caso a) Difusión pura sin conveccion (contradifusion equimolar)

$N_z = 0 \qquad N_{Az} = \frac{\langle c\mathcal{D}_{AB}\rangle}{z_2 - z_1}(x_{A1} - X_{A2})$

caso b) Difusión + convección

$$N_{Az} = \frac{\langle c\mathcal{D}_{AB}\rangle}{(z_2 - z_1)}\beta_A \ln\left(\frac{\beta_A - X_{A2}}{\beta_A - X_{A1}}\right) \qquad \beta_A = \frac{N_{Az}}{N_z}$$

caso c) Difusion unimolar + conveccion

$N_B = 0$
$N_z = N_A \qquad N_{Az} = \frac{\langle c\mathcal{D}_{AB}\rangle}{(z_2 - z_1)}\ln\left(\frac{1 - X_{A2}}{1 - X_{A1}}\right)$
$\beta = 1$

coeficiente de transferencia de masa

caso a) Difusion pura

$$K_x' = \frac{\langle c\mathcal{D}_{AB}\rangle}{z_2 - z_1}$$

caso b) Difusion + conveccion

$$K_x = \frac{K_x'}{\left(1 - \frac{X_A}{\beta_A}\right)_{mL}}$$

donde

$$\left(1 - \frac{X_A}{\beta_A}\right)_{mL} = \frac{\left(1 - \frac{X_A}{\beta_A}\right)_2 - \left(1 - \frac{X_A}{\beta_A}\right)_1}{\ln\left(\frac{\left(1 - \frac{X_A}{\beta_A}\right)_2}{\left(1 - \frac{X_A}{\beta_A}\right)_1}\right)}$$

caso c) Difusion unimolar $(\beta_A = 1)$

$$K_x = \frac{K_x'}{(X_B)_{mL}}$$

donde

$$(X_B)_{mL} = \frac{(X_B)_2 - (X_B)_1}{\ln\left(\frac{(X_B)_2}{(X_B)_1}\right)}$$

- Coordenadas cilindricas

z: es como recta
θ: es despreciable
r: $\frac{\partial r N_{Ar}}{\partial r} = 0 \quad r N_{Ar} = \text{cte}$

$\frac{\partial r N_r}{\partial r} = 0 \quad r N_r = \text{cte}$

$$r N_{Ar} - X_A r N_r = -c\mathcal{D}_{AB}\frac{\partial X}{\partial \ln(r)}$$

caso a) Difusion pura sin conveccion (contradifusión equimolar)

$$r N_{Ar} = \frac{\langle c\mathcal{D}_{AB}\rangle}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}(X_{A1} - X_{A2})$$

¡Ojo! Ni R_1 ni R_2 pueden ser 0

caso b) Difusion + conveccion

$$r N_{Ar} = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{\ln(R_2/R_1)} \beta_A \ln\left(\frac{\beta_A - x_{A2}}{\beta_A - x_{A1}}\right)$$

caso c) Difusion unimolar

$$r N_{Ar} = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{\ln(R_2/R_1)} \ln\left(\frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}}\right)$$

<u>coeficiente de transferencia de masa</u>

caso a) Difusion pura

$$K_x' = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{r \ln(R_2/R_1)}$$

caso b) Difusión + conveccion

$$K_x = \frac{K_x'}{\left(1 - \frac{x_A}{\beta_A}\right)_{mL}}$$

caso c) Difusion unimolar

$$K_x = \frac{K_x'}{(x_B)_{mL}}$$

• coordenadas esfericas

θ y φ : despreciables

r :

$$\frac{\partial(r^2 N_{Ar})}{\partial r} = 0 \qquad r^2 N_{Ar} = cte$$

$$\frac{\partial(r^2 N_r)}{\partial r} = 0 \qquad r^2 N_r = cte$$

$$r^2 N_{Ar} - x_A r^2 N_r = -c D_{AB} \frac{\partial x}{\partial (1/r)}$$

caso a) Difusión pura sin conveccion (contradifusion equimolar)

$$r^2 N_{Ar} = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} (x_{A1} - x_{A2})$$

caso b) Difusión + conveccion

$$r^2 N_{Ar} = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \beta_A \ln\left(\frac{\beta_A - x_{A2}}{\beta_A - x_{A1}}\right)$$

caso c) Difusión unimolar

$$r^2 N_{Ar} = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \ln\left(\frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}}\right)$$

<u>coeficiente de transferencia de masa</u>

caso a) Difusión pura

$$K_x' = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{r^2\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)}$$

caso b) Difusión + conveccion

$$K_x = \frac{K_x'}{\left(1 - \frac{x_A}{\beta_A}\right)_{mL}}$$

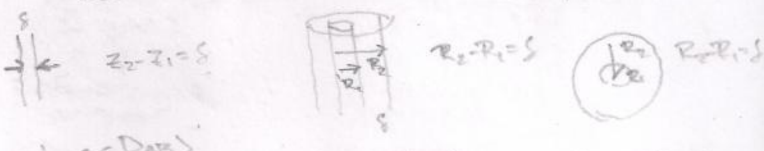
caso c) Difusion unimolar

$$K_x = \frac{K_x'}{(x_B)_{mL}}$$

• Teoría de la tierra plana

"si el espesor de un cilindro o esfera es <u>muy</u> pequeño, se puede despreciar la curvatura"

R: C: E:



$$K_x' = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{z_2 - z_1} \qquad K_x' = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{R_1 \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \qquad K_x' = \frac{\langle c D_{AB} \rangle}{R_1^2\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)}$$

si $\delta \ll R_1$

C:

$$R_1 \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = R_1 \ln\left(\frac{R_1 + \delta}{R_1}\right) = R_1 \ln\left(1 + \frac{\delta}{R_1}\right) \approx R_1 \frac{\delta}{R_1} = \delta$$

$$E: \; R_1^2\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) = \frac{R_1^2}{R_1 R_2}(R_2 - R_1) \approx \delta$$

• Difusión con reaccion heterogenea (sup)

$$0 = \begin{Bmatrix} \text{Tasa de} \\ \text{entrada /} \\ \text{salida} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \text{Tasa de} \\ \text{produccion} \\ \text{/ consumo} \end{Bmatrix}$$

$$0 = N_{Az} + R_{Az}''$$

$$-N_A = R_A'' \quad (I)$$

Ademas, para una reaccion

$aA \rightarrow B$

la proporcion de los flujos es igual a la relación entre coeficientes estequiometricos

$$\frac{N_{Bz}}{N_{Az}} = \frac{R_B''}{R_A} = -\frac{1}{a}$$

$$\Rightarrow \beta_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \Longrightarrow \beta_A = \frac{a}{a-1} \quad \text{(II)}$$

$(a \neq 1)$

si $a=1$ se trata de dif. pura

como $R_A'' = -K'' C_{AS}^n = K''(C_S X_{AS})^n$

$$N_A = K_x'(x_{A0} - x_{AS})$$

por ejemplo, caso reaccion 1er orden

(I)

$$K_x'(x_{A0} - x_{AS}) = K'' C_S x_{AS}$$

$$x_{AS} = \frac{x_{A0}}{1 + \frac{K'' C_S}{K_x'}}$$

$$N_A = \frac{x_{A0} - x_{AS}}{(1/K_x')} \qquad R_A'' = -\frac{x_{AS}}{(1/K'' C_S)}$$

resistencia difusiva — Resistencia Reactiva

• Numero de Damköhler (Da)

$$Da = \frac{\text{resist. reactiva}}{\text{resist. difusiva}} = \frac{K_x}{C_S K''}$$

así $x_{AS} = x_{A0} \frac{Da}{Da + 1}$

Así $N_A = \frac{x_{A0}}{\frac{1}{K_x'} + \frac{1}{K'' C_S}}$

• Transferencia de masa entre fases

Usamos las suposiciones siguientes

1) Difusión unimolar (ver formulas otros) $(N_B = 0)$

2) "Teoría de la doble capa o doble resistencia"

postula:

a) Invariancia interfacial

$$N_{AG} = N_{AL}$$

b) Equilibrio interfacial

$$y_{Aint} = m x_{Ai} + \ldots$$

De interes

$$N_{AG} = \frac{c_G \cdot D_{12}}{\delta_G} \ln\left(\frac{1 - y_{i1}}{1 - y_{i i}}\right)$$