



DIFUSIÓN MOLECULAR EN FLUIDOS

Prof. Claudio Olivera Fuentes

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

1. CONCEPTOS Y DEFINICIONES

1.1. Introducción.

Todo fluido en equilibrio cumple cuatro condiciones o criterios termodinámicos:

- (i) equilibrio *mecánico*: velocidad y presión uniformes;
- (ii) equilibrio *térmico*: temperatura uniforme;
- (iii) equilibrio *difusivo*: potencial químico de cada componente uniforme;
- (iv) equilibrio *reactivo*: energía de Gibbs nula para toda posible reacción.

El incumplimiento de cualquiera de estas condiciones da origen a uno o más *procesos irreversibles*, mediante los cuales el fluido busca llegar a un estado de equilibrio. Estos procesos incluyen los llamados *fenómenos de transporte* (*transferencias o flujos de cantidad de movimiento o momento, de calor o energía, y de masa o materia*) y las *reacciones químicas*. Aunque tradicionalmente se asocia cada uno de ellos con un tipo “afín” de desequilibrio, e.g. la transferencia de calor con el desequilibrio térmico o gradiente de temperatura, existen muchos casos de *interacción o acoplamiento* de flujos y gradientes “cruzados”; por ejemplo, la presencia de un gradiente de temperatura puede inducir (además del flujo de calor) un flujo de masa, el llamado *efecto Soret* o *difusión térmica*; recíprocamente, la existencia de gradientes de potencial químico o de composición puede ocasionar (además del flujo de masa) un flujo de calor, el llamado *efecto Dufour*.¹ La situación general es resumida en el *principio de equipresencia*: *mientras no se demuestre lo contrario, cualquier gradiente o fuerza impulsora que puede dar origen a un tipo de transporte irreversible, es capaz también de ocasionar todos los demás tipos de flujo*.

La relación de causa y efecto entre flujos y gradientes se establece a través de las llamadas *ecuaciones constitutivas*, ejemplos de las cuales son la “*ley*” de *Newton*, que vincula esfuerzos (interpretables como flujos de momento) con gradientes de velocidad, y la “*ley*” de *Fourier*, que relaciona flujos de calor y gradientes de temperatura. Este tipo de ecuaciones no son verdaderas leyes, por cuanto no se trata de principios de validez universal (aplicables a todos los materiales y procesos, como las leyes de conservación de masa, momento y energía), sino de modelos para la conducta de alguna clase limitada de sustancias, posiblemente de origen empírico, o cuando mucho semiteórico. Así, la “*ley*” de *Newton* es válida sólo para los fluidos llamados (obviamente) *newtonianos*; los restantes fluidos son “*no newtonianos*”, y para ellos se ha propuesto una gran variedad de otras ecuaciones constitutivas.

¹ Los efectos de interacción de mayor importancia práctica involucran materiales que poseen propiedades eléctricas o magnéticas. Por ejemplo, el *efecto termoeléctrico*, en el cual la aplicación de un gradiente de temperatura a un conductor bimetálico genera un flujo eléctrico (y una diferencia de potencial), es la base de la medición de temperatura con termopares. El efecto recíproco, consistente en la creación de un flujo de calor (y una diferencia de temperatura) por imposición de un gradiente de potencial eléctrico, se conoce como *efecto Peltier*, y es utilizado en la construcción de refrigeradores que operan con pequeños voltajes y sin partes móviles.



En el caso de la transferencia de masa, se denomina *difusión* al movimiento relativo de los componentes de una mezcla, con velocidades individuales diferentes en magnitud y/o dirección, cuyo propósito último es establecer un estado de uniformidad de potenciales químicos (equilibrio difusivo) en toda la extensión del sistema. En sistemas homogéneos (i.e. en un único estado físico, sea sólido, líquido o gaseoso), el proceso irreversible “natural” y más importante de este tipo es la *difusión molecular*, que corresponde al movimiento de los componentes ocasionado por gradientes puros de composición, i.e. en ausencia de otros efectos que puedan influir sobre los potenciales químicos de los componentes de la mezcla. Puesto que el potencial químico depende también de la presión y de la temperatura, los gradientes de estas propiedades pueden inducir gradientes de potencial, ocasionando la *difusión por presión*, o la ya mencionada *difusión térmica*. También la acción de un campo de fuerzas externas, que crea gradientes de energía potencial (la cual se suma al potencial químico, constituyendo un potencial “ampliado”), da origen a la *difusión forzada*, empleada e.g. en la separación de mezclas por sedimentación (fuerza gravitacional) o centrifugación.

1.2. Densidades y composiciones.

Si una pequeña muestra de volumen δV tomada de una mezcla contiene cantidades $\delta m_1, \delta m_2, \dots, \delta m_n$ de los diferentes componentes, las *densidades individuales* de estos componentes en el punto de muestra son

$$\rho_k = \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta m_k}{\delta V} \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

y la *densidad global* de la mezcla es

$$\rho \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k \quad (2)$$

Como alternativa, si la cantidad de cada componente se cuantifica en moles, se tienen las densidades molares o *concentraciones individuales*,

$$c_k = \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta N_k}{\delta V} \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

y la *concentración global* de la mezcla,

$$c \equiv \sum_{k=1}^n c_k \quad (4)$$



Las densidades y concentraciones individuales se relacionan a través de los respectivos pesos moleculares M_k ,

$$M_k = \frac{\rho_k}{c_k}, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

Una relación análoga es válida para la mezcla, y constituye de hecho la *definición* de su peso molecular,

$$M \equiv \frac{\rho}{c} = \frac{\sum_{k=1}^n \rho_k}{\sum_{k=1}^n c_k} = \frac{\sum_{k=1}^n \rho_k}{\sum_{k=1}^n \frac{\rho_k}{M_k}} = \frac{\sum_{k=1}^n c_k M_k}{\sum_{k=1}^n c_k} \quad (6)$$

Nótese que las propiedades de la mezcla se designan sin subíndices. Es importante también advertir que ρ_k y c_k *no son las propiedades de los componentes puros*, sino indican la masa o moles de cada componente *por unidad de volumen de la mezcla*, vale decir, “disuelto” o “diluido” en los demás componentes. Como muestran las ecs. (2) y (4), estas densidades y concentraciones son una fracción de la densidad y concentración global de la mezcla, por lo cual pueden ser significativamente menores que los respectivos valores para el compuesto puro.

Ejemplo: Se mezclan volúmenes iguales V de n componentes que forman una *disolución ideal*; si la densidad de cada compuesto puro es ρ_k^0 , ¿cuáles son sus densidades individuales en la disolución, y cuál es la densidad global de la mezcla?

La masa de cada componente es $m_k = V\rho_k^0$. Como los volúmenes son aditivos (disolución ideal), el volumen global de la mezcla es nV , y la densidad individual de cada componente en la mezcla será

$$\rho_k = \frac{m_k}{nV} = \frac{1}{n} \rho_k^0$$

o sea, tanto menor cuanto más componentes constituyan la mezcla. La densidad global, por otra parte, será el promedio aritmético de las densidades de los componentes puros,

$$\rho = \sum_{k=1}^n \frac{1}{n} \rho_k^0 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \rho_k^0$$

La *composición* de la mezcla indica las proporciones relativas entre los componentes que la forman. Las dos medidas usuales, vinculadas a las anteriores, son las *fracciones másicas*



$$w_k \equiv \frac{\rho_k}{\rho} = \frac{\rho_k}{\sum_{j=1}^n \rho_j} \quad (7)$$

y las *fracciones molares*

$$x_k \equiv \frac{c_k}{c} = \frac{c_k}{\sum_{j=1}^n c_j} \quad (8)$$

La ec. (6) puede ser escrita en términos de estas fracciones como

$$\frac{I}{M} = \sum_{k=1}^n \frac{w_k}{M_k} \quad , \quad M = \sum_{k=1}^n x_k M_k \quad (9)$$

Sumando las ecs. (7) y (8) para todos los componentes se encuentra

$$\sum_{k=1}^n w_k \equiv \sum_{k=1}^n x_k \equiv 1 \quad (10)$$

i.e. *hay sólo $n - 1$ fracciones independientes*, ya que una de ellas siempre puede ser calculada por diferencia con respecto a la unidad.

1.3. Velocidades y flujos.

El movimiento macroscópico de los componentes de una mezcla se describe en términos de sus *velocidades individuales* (con respecto a un sistema fijo de coordenadas), designadas por \mathbf{v}_k .² Éstas son variables vectoriales que, como se ha dicho, pueden diferir entre sí tanto en magnitud como en dirección. Denotamos en general los vectores por letras negritas.

El *flujo másico* de cada componente es el vector \mathbf{n}_k obtenido al multiplicar su velocidad [Lt^{-1}] por su densidad [ML^{-3}]; representa la masa transportada (en la dirección de movimiento del componente) por unidad de área y de tiempo, [$ML^{-2}t^{-1}$]:

$$\mathbf{n}_k = \rho_k \mathbf{v}_k \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

² El movimiento *microscópico* es estocástico; la velocidad molecular es una variable aleatoria, regida por una función de distribución que expresa la probabilidad de que una molécula tenga componentes de velocidad entre v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, v_z y $v_z + dv_z$. La velocidad *macroscópica* depende del valor medio o esperado $\langle v_x, v_y, v_z \rangle$ de esta distribución, y de la frecuencia de colisiones, y equivale al desplazamiento neto de un número suficientemente grande (“estadísticamente significativo”) de moléculas.



De manera análoga, el vector de *flujo molar* N_k [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-2}\cdot\text{t}^{-1}$] es el producto de la velocidad por la concentración:

$$N_k = c_k \mathbf{v}_k \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (12)$$

y representa el transporte en moles por unidad de área y de tiempo. Por la ec. (5), los flujos másico y molar de cada componente están relacionados a través de su peso molecular,

$$\mathbf{n}_k = M_k N_k \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (13)$$

El *flujo global de la mezcla* es la suma o resultante vectorial de los flujos individuales; en las respectivas unidades másicas y molares se define como

$$\mathbf{n} \equiv \sum_{k=1}^n \mathbf{n}_k \quad (14)$$

$$N \equiv \sum_{k=1}^n N_k \quad (15)$$

(nótese nuevamente que la ausencia de subíndice denota un valor para la mezcla). Por analogía con las ecs. (11) y (12), se pueden expresar estos flujos como productos de la densidad o concentración por una *velocidad de la mezcla*; esto representa de hecho la *definición* de dicha velocidad, y el resultado es diferente en cada caso. La *velocidad másica media* (o velocidad *baricéntrica*) es

$$\mathbf{v} \equiv \frac{\mathbf{n}}{\rho} = \frac{\sum_{k=1}^n \mathbf{n}_k}{\sum_{k=1}^n \rho_k} = \frac{\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k}{\rho} = \sum_{k=1}^n w_k \mathbf{v}_k \quad (16)$$

y la *velocidad molar media* es

$$\mathbf{v}^* \equiv \frac{N}{c} = \frac{\sum_{k=1}^n N_k}{\sum_{k=1}^n c_k} = \frac{\sum_{k=1}^n c_k \mathbf{v}_k}{c} = \sum_{k=1}^n x_k \mathbf{v}_k \quad (17)$$



Esto muestra que *la definición de una velocidad para la mezcla es arbitraria*. No existe una definición única, y hay otras posibilidades aparte de las arriba descritas, todas ellas de la forma general

$$\mathbf{v}^\lambda \equiv \frac{\sum_{k=1}^n \lambda_k \mathbf{v}_k}{\sum_{k=1}^n \lambda_k} \quad (18)$$

Las *velocidades de difusión* de los componentes son sus velocidades *relativas* (“referidas”) a la *velocidad media*. Los *flujos difusivos* se obtienen como producto de estas velocidades y las densidades o concentraciones respectivas. Nuevamente, estas definiciones son convencionales y arbitrarias, y existe en principio una variedad de combinaciones posibles entre velocidades de referencia y unidades de concentración, pero las dos variantes más útiles y lógicas, por razones de consistencia, son el *flujo difusivo másico relativo a la velocidad másica media*,

$$\mathbf{j}_k \equiv \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (19)$$

y el *flujo difusivo molar relativo a la velocidad molar media*,

$$\mathbf{J}_k \equiv c_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^*) \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (20)$$

Puesto que estos flujos representan diferencias o desviaciones entre el movimiento individual y el movimiento promedio de la mezcla, se encuentra que la suma de ellos es nula, e.g. en el caso másico,

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{j}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k - \left(\sum_{k=1}^n \rho_k \right) \mathbf{v} = \rho \mathbf{v} - \rho \mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (21)$$

donde se ha hecho uso de las ecs. (2) y (16). De forma similar, se puede demostrar para el caso molar que

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = \mathbf{0} \quad (22)$$

i.e., *hay sólo $n - 1$ flujos difusivos (másicos o molares) independientes*.

Por último, combinando las ecs. (11), (16) y (19) se tiene



$$\mathbf{n}_k = \rho_k \mathbf{v}_k = \mathbf{j}_k + \rho_k \mathbf{v} = \mathbf{j}_k + \rho_k \frac{\mathbf{n}}{\rho}$$

que con la ec. (7) lleva a

$$\mathbf{n}_k = \mathbf{j}_k + w_k \mathbf{n} \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (23)$$

El resultado análogo para variables molares es

$$\mathbf{N}_k = \mathbf{J}_k + x_k \mathbf{N} \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (24)$$

1.4. Difusión y convección

Las ecs. (23) y (24) muestran que el flujo de cada componente es el resultado neto o la superposición de dos contribuciones: *difusión* y *convección*. El transporte convectivo proviene del movimiento global o conjunto de la mezcla con un flujo másico \mathbf{n} o molar \mathbf{N} , del cual una respectiva fracción w_k o x_k corresponde a cada componente k .³ El transporte difusivo es el movimiento del componente relativo (“adicional”) al de la mezcla, y está dado directamente por los respectivos flujos \mathbf{j}_k y \mathbf{J}_k . Esta separación de términos es de importancia fundamental, porque los mecanismos que originan la difusión y la convección son diferentes. La difusión, como se ha dicho, es el movimiento relativo de los componentes causado por los gradientes de potencial químico; puede considerarse como una transformación *interna* de la mezcla en procura de establecer un estado de equilibrio. La convección, en cambio, tiene su origen en factores mecánicos o energéticos *externos* (e.g. acción de una bomba, gradientes de presión, diferencias de nivel) que ocasionan el movimiento de la mezcla “en bloque”, tal como si fuera una sustancia pura.

Como consecuencia, *los flujos netos de transporte de los componentes no quedan completamente determinados por los factores internos que impulsan la difusión*. Debido a las ecs. (10), (15) y (22), la ec. (24) proporciona sólo $n - 1$ relaciones independientes, que no bastan para calcular los n flujos netos. Se requiere un dato o una ecuación adicional, que es la llamada *condición de determinación*. En casos complejos, puede provenir de la resolución de las ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento o de energía, pero hay algunas condiciones de determinación sencillas que reflejan características físicas del sistema o del proceso. Las más importantes de éstas en la práctica son:

(a) *Contradifusión equimolar*: El flujo global de la mezcla es nulo. Este es trivialmente el caso cuando el proceso difusivo se realiza en un recipiente cerrado e inmóvil, e.g. en estudios de laboratorio, pero puede ocurrir también en aplicaciones dinámicas a escala industrial. En una torre de destilación, por ejemplo, la corriente de vapor que sube desde

³ En términos generales, la convección de cualquier propiedad física es el transporte de dicha propiedad como consecuencia del movimiento del fluido. Así, hay transporte convectivo de cantidad de movimiento, de energía, de entropía, etc.



el fondo de la columna se pone en contacto con la corriente de líquido que baja desde el tope de la misma, produciéndose la transferencia de masa entre ambas fases; los componentes livianos o más volátiles se transfieren del líquido al vapor, y los componentes pesados o menos volátiles, en la dirección inversa. La energía requerida para este intercambio (salvo pérdidas de calor por fallas en el aislamiento térmico de la torre) no proviene del exterior; el calor necesario para la evaporación de los volátiles es esencialmente suministrado por la condensación de los no volátiles. Si las entalpías molares de vaporización de todos los componentes son similares (como ocurre en mezclas de hidrocarburos), la cantidad de moles evaporados será virtualmente idéntica a la cantidad de moles condensados, i.e. no habrá una variación *global* de los moles de cada fase (aunque sí de su composición, porque en el líquido disminuyen los moles de componentes livianos, y aumentan los de componentes pesados, en tanto que en el vapor ocurre lo contrario). Por esta razón, esta condición de determinación suele llamarse *condición de destilación*.

(b) *Difusión unimolar*: Sólo hay transporte neto de un componente; los flujos de los restantes componentes son nulos. Esta condición está normalmente asociada a la transferencia de masa entre fases cuando los componentes de una fase son *insolubles* en la otra (e.g. un líquido no volátil que no se transfiere a la fase gaseosa, o un gas no condensable que no se transfiere a la fase líquida). En una torre de absorción, por ejemplo, una corriente gaseosa que contiene un componente que se desea recuperar (porque es valioso como materia prima o producto, o porque es nocivo y no puede ser descargado al ambiente), se pone en contacto con un líquido especialmente elegido en función de su *selectividad*, vale decir su capacidad de disolver (“absorber”) sólo el componente deseado. Por esta razón, esta condición de determinación suele llamarse *condición de absorción*, aunque también se presenta en otros procesos tales como separación usando membranas semipermeables (que por su estructura permiten el paso de ciertos fluidos, e.g. de pequeño tamaño molecular, mientras impiden el paso de otros). En el caso de mezclas binarias, esta condición se conoce como *flujo de A a través de B estancado*. La denominación general de *difusión unimolar* es engañosa; para que el transporte *neto* de un componente sea nulo, no se requiere que no haya difusión ni convección, sino solamente que el flujo difusivo sea contrarrestado por el flujo convectivo, i.e. que se cancelen mutuamente, cf. las ecs. (24) y (25).

(c) *Difusión estequiométrica*: La proporción entre los flujos de los componentes es determinada por una reacción química. Esta condición se produce cuando el transporte de los componentes está vinculado al desarrollo de una reacción, e.g. en la vecindad de una superficie catalítica; los “reactantes” son transportados hacia la superficie en la proporción requerida por la reacción, y los “productos” son removidos de la misma en la proporción en que se generan por la reacción. La estequiometría de la reacción fija estas proporciones: cada flujo es proporcional al respectivo coeficiente estequiométrico, incluyendo el signo (i.e. reactantes y productos se mueven en direcciones contrarias); en particular, el flujo de los componentes inertes es nulo.



2. ECUACIONES CONSTITUTIVAS DE LA DIFUSIÓN MOLECULAR

2.1. Sistemas binarios: “Ley” de Fick.

Como se dijo en la Sección 1.1, las ecuaciones constitutivas, que expresan la relación funcional entre los flujos de transporte y las fuerzas impulsoras que los causan, no son leyes universales, sino modelos de comportamiento de alguna clase especial de materiales. Pueden tener una base teórica, o ser esencialmente empíricas. Este último es el caso de la ecuación propuesta por Fick⁴ en 1855 para la difusión ordinaria, sin más justificación que la analogía con la ecuación de Fourier para conducción de calor (aunque más tarde la defendió con razonamientos moleculares, y con mediciones experimentales):

$$J_{Az} = -D \frac{dc_A}{dz} \quad \text{[incorrecta]} \quad (2.1)$$

Así escrita, esta ecuación está limitada a la difusión unidimensional (en dirección z) en una mezcla binaria. Aun así, *es conceptualmente incorrecta*, porque un gradiente de concentración (dc_A/dz) no necesariamente implica un gradiente de composición (dx_A/dz), ya que la concentración depende también de la temperatura y la presión de la mezcla. Por ejemplo,⁵ la concentración molar de oxígeno en aire (21 % molar de O_2) a 100 kPa y 288 K es $(0,21 \times 100)/(8,31451 \times 288) = 8,77 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, suponiendo comportamiento de gas ideal. Si el aire se pone en contacto con un radiador, e.g. a 373 K, la concentración de O_2 en el aire adyacente a la superficie del radiador es $(0,21 \times 100)/(8,31451 \times 373) = 6,77 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Esta diferencia de concentraciones lejos y cerca de la superficie caliente se debe exclusivamente a la diferencia de temperaturas; puede ocasionar un movimiento *convectivo* del aire, como consecuencia del gradiente de densidad (convección “libre”), pero no habrá flujo *difusivo* del O_2 , porque no hay diferencia de fracciones molares, i.e. la mezcla de gases es homogénea.

Debido a lo anterior, la formulación moderna de la ley de Fick emplea fuerzas impulsoras basadas en fracciones molares; la forma general para sistemas binarios con difusión multidireccional es

$$\mathbf{J}_A = -c \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A \quad \text{[correcta]} \quad (2.2)$$

donde \mathcal{D}_{AB} , llamado *coeficiente de difusión o difusividad binaria* del sistema, es una propiedad física de la mezcla de A y B , y varía en general con su naturaleza, estado físico,

⁴ Adolf Eugen Fick (1829 – 1901), médico alemán. Sus estudios sobre difusión tenían por fin entender y modelar el transporte biológico de materiales disueltos, especialmente nutrientes en la sangre. Entre sus muchas contribuciones en fisiología física destacan la fabricación, en 1887, de los primeros lentes de contacto de uso práctico, y la formulación del “principio de Fick”, que utiliza un balance de masa para calcular el flujo sanguíneo bombeado por el corazón, a partir de mediciones del oxígeno ingresado durante la respiración, y de las concentraciones de oxígeno en la sangre arterial y venosa.

⁵ Esta es la “paradoja del radiador”. Véase T. K. Sherwood, R. L. Pigford y C. R. Wilke, *Transferencia de Masa*, Géminis, Buenos Aires (1979).



temperatura, presión y composición. Puede verse que sus dimensiones físicas son $[L^2.t^{-1}]$, las mismas que para la viscosidad cinemática $\nu = \mu/\rho$ empleada en transferencia de momento, y para la difusividad térmica $\alpha = k/(\rho C_p)$ propia de transferencia de calor. Desde ya, esto sugiere una *similitud* o *analogía* entre estos tres fenómenos de transporte, que tiene importantes consecuencias en el estudio de la transferencia de masa.

Según la ec. (2.2), la dirección del vector de flujo difusivo es opuesta a la del vector de gradiente de composición, i.e. el componente difunde desde donde su composición es mayor hacia donde es menor. La magnitud del flujo se incrementa cuando hay (i) una alta concentración, i.e. gran número de moléculas presentes; (ii) un fuerte gradiente de composición, i.e. un sistema muy alejado del equilibrio; (iii) un elevado coeficiente de difusión. Se ve así que el coeficiente de difusión representa la facilidad intrínseca de desplazamiento o “movilidad” de las moléculas en la disolución; podemos interpretarlo como una “conductancia”, y su inverso o recíproco $1/D_{AB}$ equivale a una “resistividad”. Por eso, las difusividades binarias de mezclas gaseosas son mayores que las de líquidos, y éstas a su vez superan a las de sólidos.

La ec. (2.2) es una ecuación vectorial, equivalente a un sistema de tres ecuaciones para las respectivas componentes de los vectores \mathbf{J}_A y ∇x_A , una por cada dirección coordenada. La Tabla 2.1 resume las fórmulas para las componentes del vector gradiente en coordenadas Cartesianas rectangulares, cilíndricas, y esféricas polares.

Puede verse ahora que la forma originalmente propuesta por Fick es correcta *sólo para mezclas de concentración total uniforme* (c independiente de la posición), ya que para esos casos la ec. (2.2) se transforma a

$$\mathbf{J}_A = -c\mathcal{D}_{AB}\nabla x_A = -\mathcal{D}_{AB}\nabla(c x_A) = -\mathcal{D}_{AB}\nabla c_A \quad [c \text{ constante}] \quad (2.3)$$

Por ejemplo, la ec. (2.3) es aplicable a *mezclas de gases ideales* a presión y temperatura uniformes, para las cuales $c = P/RT$ es constante. También constituye una buena aproximación para *disoluciones líquidas muy diluidas* a temperatura uniforme (y también presión, pero esta variable influye poco sobre las propiedades de los líquidos), cuya concentración molar y densidad son virtualmente idénticas a las del solvente puro. Lamentablemente, muchos textos continúan presentando las ecs. (2.1) y (2.3) como si fueran válidas sin restricciones.

En principio, no hace falta formular una ecuación constitutiva para la difusión del componente B en la mezcla binaria, porque $\mathbf{J}_B = -\mathbf{J}_A$, ec. (E1.20). En general, en un sistema de n componentes hay sólo $n - 1$ ecuaciones constitutivas independientes para difusión. En todo caso, la “ley” de Fick para B sería la misma ec. (2.2), sólo que con los índices A y B permutados, y por las ecs. (E1.10) y (E1.20) se tendría

$$\mathbf{J}_B = -c\mathcal{D}_{BA}\nabla x_B \Rightarrow (-\mathbf{J}_A) = -c\mathcal{D}_{BA}(-\nabla x_A) \Rightarrow \mathbf{J}_A = -c\mathcal{D}_{BA}\nabla x_A$$

de manera que



Tabla 2.1
Operaciones vectoriales en distintos sistemas de coordenadas.

Coordenadas	Gradiente de un escalar E	Divergencia de un vector V
Rectangulares (x, y, z)	$(\nabla E)_x = \frac{\partial E}{\partial x}$ $(\nabla E)_y = \frac{\partial E}{\partial y}$ $(\nabla E)_z = \frac{\partial E}{\partial z}$	$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z}$
Cilíndricas (r, θ, z)	$(\nabla E)_r = \frac{\partial E}{\partial r}$ $(\nabla E)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial E}{\partial \theta}$ $(\nabla E)_z = \frac{\partial E}{\partial z}$	$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{r} \frac{\partial (r V_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial V_z}{\partial z}$
Esféricas (r, θ, ϕ)	$(\nabla E)_r = \frac{\partial E}{\partial r}$ $(\nabla E)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial E}{\partial \theta}$ $(\nabla E)_\phi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial E}{\partial \phi}$	$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 V_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial (V_\theta \sin \theta)}{\partial \theta}$ $+ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial V_\phi}{\partial \phi}$



$$\mathcal{D}_{BA} \equiv \mathcal{D}_{AB} \quad (2.4)$$

i.e. las difusividades “de A en B ” y “de B en A ” son idénticas, y el coeficiente de difusión es una propiedad *del par de componentes* $A - B$. Ahora bien, dado que este coeficiente depende en general de la composición de la mezcla, es posible (sobre todo en líquidos) que el valor de \mathcal{D}_{AB} varíe significativamente de un extremo a otro del rango de composición; como la (desafortunada) notación habitual para los valores límites de la difusividad es

$$\mathcal{D}_{AB}^0 \equiv \lim_{x_A \rightarrow 0} \mathcal{D}_{AB} \quad [\text{“}A \text{ infinitamente diluido en } B\text{”}] \quad (2.5a)$$

$$\mathcal{D}_{BA}^0 \equiv \lim_{x_B \rightarrow 0} \mathcal{D}_{AB} \quad [\text{“}B \text{ infinitamente diluido en } A\text{”}] \quad (2.5b)$$

algunos autores hablan de la difusividad “de un componente a través de otro” o “de un soluto a través de un solvente”. Estas expresiones carecen de sentido; el transporte difusivo es caracterizado solamente por las velocidades relativas, y cualquiera sea la composición de una mezcla, la facilidad de movimiento de A a través de B es exactamente la misma que la de B a través de A .

La “unicidad” del coeficiente de difusión, i.e. su capacidad de resumir en un único valor la movilidad difusiva de una mezcla, se ve enfatizada al convertir la ley de Fick, ec. (2.2), a unidades másicas. Para ello, se transforman el flujo mediante la ec. (E1.22), la concentración mediante la ec. (1.6), y el gradiente mediante la ec. (E1.13):

$$\mathbf{J}_A = -c\mathcal{D}_{AB}\nabla x_A \Rightarrow \left[\frac{M}{M_A M_B} \mathbf{j}_A \right] = - \left[\frac{\rho}{M} \right] \mathcal{D}_{AB} \left[\frac{M^2}{M_A M_B} \nabla w_A \right]$$

Simplificando, resulta

$$\mathbf{j}_A = -\rho\mathcal{D}_{AB}\nabla w_A \quad (2.6)$$

i.e. el coeficiente de difusión es el mismo para ambas versiones de la ley de Fick [pero no para versiones “híbridas”, e.g. si se expresa el flujo molar en función del gradiente de fracción másica, o cualquiera otra conversión incompleta de las ecs. (2.1) y (2.6)].

2.2 Sistemas multicomponentes.

2.2.1 Efectos de interacción difusiva.

De acuerdo con el principio de equipresencia (Sección 1.1), debe esperarse de antemano que cada uno de los flujos difusivos en una mezcla multicomponente sea consecuencia de *todos* los gradientes de composición, o igualmente, que cada uno de estos gradientes pueda dar origen a flujos de *todos* los componentes. [Este principio físico



es el mismo que justifica que un gradiente de temperatura pueda dar origen no sólo a un flujo de calor, sino también a uno de masa o a una corriente eléctrica, o que un flujo de calor pueda ser causado no sólo por un gradiente de temperatura, sino también por uno de concentración o uno de potencial eléctrico]. Estos efectos cruzados, de acoplamiento o interacción entre diferentes gradientes y flujos hacen que las mezclas multicomponentes puedan exhibir conductas que serían imposibles en mezclas binarias.⁶ Tres casos merecen especial mención:

(a) *Difusión osmótica*, donde un componente de la mezcla difunde pese a que su gradiente de composición es nulo,

$$J_i \neq 0 \quad , \quad \nabla x_i = 0$$

(b) *Barrera de difusión*, donde un componente de la mezcla no difunde a pesar de que su gradiente de composición no es nulo,

$$J_i = 0 \quad , \quad \nabla x_i \neq 0$$

(c) *Difusión inversa*, donde un componente no difunde en dirección opuesta a su gradiente de composición, sino (en una o más de las direcciones espaciales) desde donde su composición es menor hacia donde es mayor,

$$\angle(J_i, \nabla x_i) \neq \pi$$

Todos estos efectos son fácilmente entendibles una vez que se acepta que, debido a las interacciones energéticas (atracción, repulsión, asociación, etc.) y geométricas (tamaño, forma, orientación, etc.) que existen entre las moléculas, el flujo difusivo de un componente es consecuencia no sólo de su propio gradiente de composición, sino también de aquéllos de los restantes componentes. Así, en el caso (a), aun cuando el gradiente ∇x_i es nulo, los demás gradientes no lo son (al menos no *todos* ellos, de lo contrario la mezcla es homogénea, y no hay difusión), e impulsan la difusión de i ; en el caso (b), la contribución de estos otros gradientes se opone a la de ∇x_i y la compensa, bloqueando la difusión de i ; y en el caso (c), la suma vectorial de todas las contribuciones da una dirección de flujo resultante que no coincide con ∇x_i (ni posiblemente con ningún otro de los gradientes).

El análisis anterior conduce directamente a la postulación de una “ley” de Fick generalizada para mezclas multicomponentes, en la cual los flujos se expresan como combinaciones lineales de los gradientes. Alternativamente, y con mejor base conceptual y teórica, las ecuaciones de Maxwell y Stefan expresan los gradientes de composición como combinaciones lineales de las velocidades relativas (o los flujos) de difusión. Ambas formulaciones constitutivas serán descritas en las Secciones que siguen.

⁶ Algunos experimentos que demuestran la existencia real de estos efectos de acoplamiento difusivo son descritos por E. L. Cussler, *Multicomponent Diffusion*, Elsevier, Amsterdam (1976), y por R. Taylor y R. Krishna, *Multicomponent Mass Transfer*, Wiley, New York (1993).



La difusión multicomponente también puede modelarse por medio de una extensión “ingenua” de la ley de Fick,

$$\mathbf{J}_i = -c\mathcal{D}_{im}\nabla x_i \quad (2.7)$$

donde \mathcal{D}_{im} es la llamada *difusividad efectiva*, propia de un sistema binario ficticio constituido por el componente i y un pseudocomponente que agrupa a todos los demás ($k \neq i$). Al emplear la ec. (2.7), es preciso aceptar que la difusividad efectiva puede, según el caso, ser (a) infinita, (b) cero, (c) negativa, y que su valor depende no sólo de las composiciones de la mezcla, sino también de los gradientes de composición de los diversos componentes reales de la misma (o, lo que es equivalente, de sus respectivos flujos).

2.2.2 “Ley” de Fick generalizada.

En una mezcla de n componentes, hay sólo $n - 1$ gradientes de composición y $n - 1$ flujos difusivos independientes. Para evitar ecuaciones redundantes, la difusión multicomponente se modela mediante una extensión empírica de la ec. (2.2) a estos flujos y gradientes independientes, como

$$\mathbf{J}_i = -c \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla x_k \quad , \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (2.8)$$

La ec. (2.8) constituye un sistema de $n - 1$ ecuaciones diferenciales, que en notación de matrices puede también escribirse como

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{J}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{J}_{n-1} \end{pmatrix} = -c \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & \cdots & D_{1,n-1} \\ D_{21} & D_{22} & \cdots & D_{2,n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n-1,1} & D_{n-1,2} & \cdots & D_{n-1,n-1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \nabla x_1 \\ \nabla x_2 \\ \vdots \\ \nabla x_{n-1} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

o simbólicamente como

$$(\mathbf{J}) = -c[D]\{\nabla x\} \quad (2.10)$$

En estas ecuaciones, D_{ik} son los *coeficientes de difusión* (o difusividades) *multicomponentes*, y $[D]$ es la *matriz de coeficientes de difusión*, que es una matriz cuadrada $(n - 1) \times (n - 1)$. Los elementos diagonales D_{ii} se conocen como *coeficientes principales*; los elementos extradiagonales D_{ik} ($i \neq k$) se llaman también *coeficientes cruzados*. Es muy importante hacer algunas advertencias respecto a estas difusividades:

- (a) Los coeficientes multicomponentes D_{ik} no coinciden con las difusividades binarias,



$$D_{ik} \neq D_{ik} \quad , \quad i, k = 1, \dots, n-1 \quad (2.11)$$

excepto en el caso trivial en que $n = 2$ y la ec. (2.8) se reduce a la ec. (2.2).

(b) En general, los coeficientes cruzados D_{ik} no describen o miden interacciones específicas del par de componentes i y k , y por lo tanto, no hay un requisito de simetría,

$$D_{ik} \neq D_{ki} \quad \text{si} \quad i \neq k \quad , \quad i, k = 1, \dots, n-1 \quad (2.12)$$

(c) Tampoco hay una interpretación para los elementos principales D_{ii} , ni una restricción teórica sobre cada uno de ellos; sin embargo, la evidencia experimental disponible muestra que estos elementos son siempre positivos,

$$D_{ii} > 0 \quad , \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (2.13)$$

(d) Para un mismo sistema, los valores numéricos de los D_{ik} cambian, dependiendo de cómo se numeren los componentes (incluyendo cuál se designe como el n -ésimo). También cambian con el tipo de concentración y de velocidades de referencia empleadas, e.g. si la ec. (2.8) se reformula en términos de densidades y flujos másicos,

$$j_i = -\rho \sum_{k=1}^{n-1} D'_{ik} \nabla w_k \quad , \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (2.14)$$

los coeficientes D'_{ik} son distintos de los D_{ik} .

A cambio de todas estas limitaciones, los coeficientes de difusión de Fick generalizados son fáciles de determinar por medición directa de flujos y composiciones; por ello, la mayoría de los datos experimentales sobre difusión en sistemas multicomponentes corresponden a estos coeficientes, aunque debe tenerse cuidado de verificar que concuerden con las definiciones de composiciones y flujos deseadas, y de hacer las conversiones necesarias en caso contrario. Así mismo, es preciso tener en cuenta que la matriz $[D]$ puede variar fuertemente con la composición de la mezcla; coeficientes medidos para una cierta composición pueden ser totalmente inadecuados para otras composiciones del mismo sistema.

2.2.3 Ecuaciones de Maxwell y Stefan.

Tal como ocurre con la ley de Fick, las hoy llamadas “ecuaciones de Maxwell y Stefan” para difusión molecular difieren de la versión que dieron sus autores originales. En sus estudios sobre teoría cinética de los gases, Maxwell⁷ en 1860 analizó los cambios

⁷ James Clerk Maxwell (1831 – 1879), físico escocés. Uno de los físicos más importantes del siglo XIX, comparado por muchos con Newton y Einstein. Enunció las leyes del electromagnetismo, y sentó las bases para la teoría ondulatoria de la luz. Realizó también grandes contribuciones en termodinámica y teoría cinética de los gases.



de cantidad de movimiento asociados con los choques moleculares, y concluyó que el efecto neto de las colisiones entre moléculas de dos componentes diferentes es producir sobre cada uno una fuerza proporcional a su velocidad relativa (de igual magnitud para ambos, pero de dirección opuesta, conforme al principio de acción y reacción). Para gases ideales en estado estacionario, y en ausencia de otras fuerzas externas, un balance de cantidad de movimiento muestra que esta fuerza ocasiona una disminución de presión parcial,

$$\nabla P_A \propto c_A c_B (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) \quad [\text{gases ideales}] \quad (2.15)$$

Maxwell trató inicialmente sólo el caso binario. Stefan⁸ propuso en 1871 un sistema de ecuaciones de movimiento para fluidos no viscosos, que incluía una generalización de la ec. (2.15) al caso multicomponente,

$$\rho_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \rho_i \mathbf{f}_i - \nabla P_i + \sum_{k=1}^n \phi_{ik} \rho_i \rho_k (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k) \quad [\text{fluidos no viscosos}] \quad (2.16)$$

válida para estados no estacionarios y fuerzas \mathbf{f}_i adicionales a las de presión y colisión. El mismo Maxwell publicó más tarde una versión multicomponente, sin demostración, en un artículo divulgativo en la Enciclopedia Británica.

Las formulaciones anteriores no son apropiadas para difusión en gases a alta presión o en líquidos, que son fluidos no ideales, tanto en el sentido hidrodinámico (viscosos) como en el termodinámico. En estos casos, las fuerzas impulsoras correctas para la difusión molecular son los gradientes de potencial químico. En atención a esto, la versión moderna de las ecuaciones constitutivas de Maxwell y Stefan toma la forma

$$\nabla_{TP} \mu_i = - \sum_{k=1}^n F_{ik} c_k (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k) \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (2.17)$$

Esta ecuación amerita una explicación detallada. Lo primero que se debe observar es que *expresa los gradientes como consecuencia de los flujos*, y no a la inversa, como lo hace la ley de Fick (binaria o generalizada) y como podría parecer intuitivamente más “natural”. En realidad, la relación de causa y efecto entre flujos y gradientes no es tan clara ni puede ser tajante, porque ambos se presentan simultáneamente cuando un sistema no está en equilibrio, y se hacen simultáneamente nulos al alcanzarse el equilibrio. Si se desea, siempre es posible invertir la ec. (2.17), i.e. “despejar” los flujos (o las velocidades relativas) como funciones lineales de los gradientes.

⁸ Josef Stefan (1835 – 1893), físico austriaco. Conocido principalmente por sus estudios en radiación térmica, que incluyen la ley de radiación del cuerpo negro, descubierta experimentalmente por él, y confirmada teóricamente por uno de sus alumnos, Ludwig Boltzmann. Realizó también contribuciones en teoría cinética de la conducción de calor, y en transferencia de calor en fluidos con cambio de fase (para modelar la formación de hielo en los Polos).



La notación empleada para el gradiente de potencial químico en la ec. (2.17) busca indicar que se trata *únicamente de la variación debida a los cambios de composición*. Como todas las propiedades termodinámicas de las mezclas, los potenciales químicos dependen de la temperatura, presión y composición del sistema, a través de la fórmula termodinámica

$$d\mu_i = -\tilde{S}_i dT + \tilde{V}_i dP + \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq k,n}} dx_k \quad (2.18)$$

donde aparecen las entropías y volúmenes molares parciales de los componentes. Por lo tanto, los gradientes de temperatura y de presión en un fluido también crean gradientes de potencial. Los flujos difusivos asociados con estos efectos, sin embargo, caen dentro de las categorías de difusión térmica y difusión de presión, y requieren un tratamiento separado. La ec. (2.17) considera sólo aquella parte del gradiente de potencial vinculada a los gradientes de composición, correspondiente a deducir de la ec. (2.18) los términos de presión y temperatura,

$$d_{TP}\mu_i = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq k,n}} dx_k \Rightarrow \nabla_{TP}\mu_i = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq k,n}} \nabla x_k \quad (2.19)$$

La teoría de Maxwell y Stefan presenta una visión hidrodinámica del proceso de difusión: al desplazarse con relación a los demás componentes, un componente “gasta” o “pierde” por “fricción” parte de su potencial químico (energía asociada a las interacciones composicionales en la mezcla). Según la ec. (2.17), este consumo o pérdida es mayor cuando (i) la concentración de los restantes componentes es alta, i.e. hay gran número de moléculas presentes por unidad de volumen; (ii) la velocidad relativa de desplazamiento es alta; (iii) hay fuertes interacciones específicas entre los componentes, representadas por un valor alto del “coeficiente de fricción” F_{ik} . Este coeficiente representa por lo tanto la “resistividad” o dificultad intrínseca de movimiento relativo de las moléculas de i y k .

Maxwell y Stefan supusieron que los coeficientes F_{ik} representaban verdaderas fuerzas intermoleculares, y por lo tanto obedecían el principio de acción y reacción independientemente del número de componentes en el sistema,

$$F_{ik} = F_{ki} \quad , \quad i, k = 1, \dots, n \quad (2.20)$$

Estas relaciones de simetría, denominadas más usualmente *relaciones recíprocas*, no tienen una verdadera base teórica. Los resultados de la teoría cinética de los gases demuestran que son válidas, al menos en primera aproximación, para mezclas de gases de baja densidad (gases ideales). Sin embargo, todas las evidencias experimentales disponibles permiten suponer que son aplicables en general a todo tipo de sistemas.



Naturalmente, existen también interacciones entre las moléculas de un mismo componente i , pero como todas ellas se mueven en promedio con la misma velocidad \mathbf{v}_i , no hay “deslizamiento” del componente respecto a sí mismo. En la ec. (2.17), el término de velocidad relativa con $k = i$ es idénticamente nulo, y no hace falta conocer el correspondiente coeficiente F_{ii} .

Para introducir el concepto de “conductividades”, se definen las *difusividades de Maxwell* y *Stefan* como inversamente proporcionales a los coeficientes de fricción; para fines ulteriores, la definición más conveniente es

$$D_{ik} \equiv \frac{RT}{cF_{ik}} = D_{ki} \quad , \quad i, k = 1, \dots, n \quad (2.21)$$

Introduciendo esta definición en la ec. (2.17), y expresando las velocidades relativas en términos de los flujos molares *difusivos* de acuerdo con la ec. (E1.18), se tiene:

$$\nabla_{TP}\mu_i = -\sum_{k=1}^n \frac{RT}{cD_{ik}} c_k \frac{c}{c_i c_k} (x_k \mathbf{J}_i - x_i \mathbf{J}_k) = \frac{RTc}{c_i} \sum_{k=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_k - x_k \mathbf{J}_i}{cD_{ik}}$$

o, finalmente,

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{TP}\mu_i = \sum_{k=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_k - x_k \mathbf{J}_i}{cD_{ik}} \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (2.22)$$

La ec. (E1.18), de hecho, permite escribir este resultado igualmente en términos de los flujos molares *netos* de los componentes,

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{TP}\mu_i = \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k - x_k N_i}{cD_{ik}} \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (2.23)$$

Sin embargo, es preciso advertir aquí también que *sólo $n - 1$ de estas ecuaciones son independientes*. Esto ocurre porque, a T y P constantes, los potenciales químicos son funciones de $n - 1$ fracciones molares independientes; por lo tanto, los gradientes de potencial químico están restringidos por la *ecuación de Gibbs y Duhem*, una relación termodinámica que conduce a

$$\sum_{i=1}^n x_i \nabla_{TP}\mu_i = \mathbf{0} \quad (2.24)$$

En efecto, sumando la ec. (2.22) para los n componentes de la mezcla se tiene



$$\begin{aligned}
 \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^n x_i \nabla_{TP} \mu_i &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k - x_k N_i}{cD_{ik}} \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k}{cD_{ik}} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_k N_i}{cD_{ik}} && \text{[separando en dos sumatorias]} \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k}{cD_{ik}} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_k N_i}{cD_{ki}} && \text{[por simetría de las difusividades]} \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k}{cD_{ik}} - \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{x_i N_k}{cD_{ik}} && \text{[intercambiando } i \text{ y } k \text{ en la 2ª sumatoria]} \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k}{cD_{ik}} - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{x_i N_k}{cD_{ik}} = 0 && \text{[invirtiendo el orden de la 2ª sumatoria]}
 \end{aligned}$$

Se ve entonces que las ecs. (2.22) y (2.23) cumplen automáticamente con la relación de Gibbs y Duhem, i.e. no son todas independientes. Si se conocen todos los gradientes de potencial, se pueden calcular los $n - 1$ flujos *difusivos* independientes resolviendo la ec. (2.22), pero no se pueden calcular los n flujos *netos* resolviendo la ec. (2.23); para esto último, falta un dato, ecuación o especificación adicional, que como ya se ha dicho, constituye la llamada *condición de determinación* del problema de transferencia de masa.

La presencia de los potenciales químicos como fuerzas impulsoras hace que la resolución general de las ecuaciones de Maxwell y Stefan sea complicada o incluso imposible, al menos por métodos analíticos. Afortunadamente, la situación se simplifica mucho en el caso de *disoluciones ideales*, que son mezclas líquidas o gaseosas en las cuales todos los componentes interactúan entre sí en forma similar (dicho más rigurosamente, las energías de interacción entre moléculas de i y k tienen un valor cercano al promedio de las energías de interacción $i - i$ y $k - k$). Este es el caso de disoluciones formadas por sustancias similares en naturaleza física y química, tales como mezclas de isómeros (e.g. *orto*, *meta* y *para*-xilenos) o compuestos de series homólogas (e.g. n-alcanos). Es también el caso muy particular de *mezclas de gases a baja presión*, que se comportan como gases ideales (y en las cuales las energías de interacción entre *todos* los componentes son cero, y por lo tanto iguales!). Para estos sistemas, el potencial químico de cada componente depende sólo de su propia fracción molar, según la relación:

$$\mu_i^{ID} = g_i + RT \ln x_i \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (2.25)$$

siendo g_i la energía de Gibbs por mol del componente puro, dependiente sólo de la temperatura y presión del caso. Derivando esta relación se tiene



$$\nabla_{TP} \mu_i^{ID} = \frac{RT}{x_i} \nabla x_i \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (2.26)$$

de manera que las ecs. (2.22) y (2.23) se simplifican a

$$\nabla x_i = \sum_{k=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_k - x_k \mathbf{J}_i}{c \mathcal{D}_{ik}} = \sum_{k=1}^n \frac{x_i \mathbf{N}_k - x_k \mathbf{N}_i}{c \mathcal{D}_{ik}} \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad [\text{solución ideal}] \quad (2.27)$$

Por último, es importante subrayar que las *difusividades binarias* de la ec. (2.2), las *difusividades multicomponentes* de la ec. (2.8), y las *difusividades de Maxwell y Stefan* de las ecs. (2.22), (2.23) y (2.27) *son conceptualmente diferentes entre sí, y en general tienen valores también diferentes*. Revisaremos en la Sección siguiente algunas técnicas para estimar o predecir estas difusividades, y veremos algunas situaciones límites muy particulares en las cuales pueden llegar a tomar el mismo valor.

Ejercicio:

Escribir las ecuaciones de Maxwell y Stefan para un sistema binario, y encontrar su relación con la ley de Fick.

Solución:

Para un sistema binario, hay sólo una ec. (2.22) independiente. La escribimos para el componente 1, y desarrollamos la sumatoria del lado derecho en forma explícita:

$$\frac{x_1}{RT} \nabla_{TP} \mu_1 = \frac{x_1 \mathbf{J}_1 - x_1 \mathbf{J}_1}{c \mathcal{D}_{11}} + \frac{x_1 \mathbf{J}_2 - x_2 \mathbf{J}_1}{c \mathcal{D}_{12}} \quad (E2.1)$$

El primer sumando es idénticamente nulo (no hay desplazamiento del componente con respecto a sí mismo). Rebautizando los componentes como *A* y *B*, para concordar con la notación habitual para sistemas binarios, y \mathbf{J}_B por $-\mathbf{J}_A$ de acuerdo con la ec. (E1.20),

$$\frac{x_A}{RT} \nabla_{TP} \mu_A = \frac{-(x_A + x_B) \mathbf{J}_A}{c \mathcal{D}_{AB}} \Rightarrow \mathbf{J}_A = -c \mathcal{D}_{AB} \frac{x_A}{RT} \nabla_{TP} \mu_A \quad (E2.2)$$

Ahora necesitamos expresar el gradiente de potencial químico en función del gradiente de fracción molar. Podemos hacer esto a partir de la ec. (2.19), pero es más habitual utilizar una relación termodinámica que generaliza la ec. (2.25) para sistemas no ideales,

$$\mu_i = g_i + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad (E2.3)$$

donde γ_i , el *coeficiente de actividad*, mide la desviación de la conducta de la disolución con respecto a la idealidad, y es a su vez una función de la temperatura, presión y composición (x_1, \dots, x_{n-1}) de la mezcla. En el caso binario, hay sólo una fracción molar independiente (x_A), y por derivación de la ec. (E2.3) se tiene

$$\nabla_{TP} \mu_A = RT \frac{\partial \ln(\gamma_A x_A)}{\partial x_A} \nabla x_A = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A} + \frac{1}{x_A} \right) \nabla x_A$$

o bien



$$\frac{x_A}{RT} \nabla_{TP} \mu_A = \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} + 1 \right) \nabla x_A \quad (\text{E2.4})$$

Insertando este resultado en la ec. (E2.2), se llega finalmente a

$$\mathbf{J}_A = -c \mathcal{D}_{AB} \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} + 1 \right) \nabla x_A \quad (\text{E2.5})$$

Comparando con la ec. (2.2), se ve de inmediato que las difusividades de Fick y de Maxwell y Stefan están relacionadas por

$$\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{AB} \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} + 1 \right) \quad (\text{E2.6})$$

Esta relación es de gran importancia en el cálculo de difusividades binarias, especialmente para mezclas líquidas.