

## CAPÍTULO I. DIFUSIÓN EQUIMOLAR

Autor: María Gabriela Gómez C.

En un sistema binario, la difusión de A ocurre por gradientes de concentración de A. Este fenómeno se llama difusión ordinaria, para distinguirlo de difusión por presión (movimiento de A por un gradiente de presión), difusión térmica (movimiento de A originada por un gradiente térmico) y difusión forzada (movimiento de A originado por fuerzas externas diferentes sobre A y B).

### I.1. Definiciones de concentraciones, velocidades y flujos de masa

Las concentraciones de varias especies en un sistema multicomponentes, pueden ser expresadas de cuatro formas diferentes:

- Concentración másica:  $\rho_i$  (masa de la especie  $i$  por unidad de volumen de solución).
- Concentración molar:  $c_i$  (moles de la especie  $i$  por unidad de volumen de solución)
- Fracción másica  $w_i$  (concentración másica de la especie  $i$  dividida por la densidad de la solución).
- Fracción molar  $x_i$  (concentración molar de la especie  $i$  dividida por la densidad molar de la solución).

En una mezcla de varias especies químicas que están difundiendo, ellas (las especies) se mueven a diferentes velocidades. Si se llama  $u_i$  a la velocidad de la especie  $i$  con respecto a un sistema de coordenadas fijo (estático), se puede definir la velocidad promedio local de masa como:

$$\mathbf{u}^m = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{u}_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i \mathbf{u}_i}{\rho} = \sum_{i=1}^n w_i \mathbf{u}_i \quad (1.1)$$

donde  $\rho u$  corresponde a la velocidad local a la cual la masa pasa a través de una sección transversal, perpendicular a la velocidad  $u$ . La velocidad local puede ser medida por ejemplo con un tubo Pitot.

De forma similar, se puede definir la velocidad promedio local molar como:

$$\mathbf{u}^M = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \mathbf{u}_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i \mathbf{u}_i}{c} = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{u}_i \quad (1.2)$$

y también se puede definir la velocidad promedio local volumétrica como:

$$\mathbf{u}^v = \sum \bar{V}_i c_i \mathbf{u}_i \quad (1.3)$$

donde  $\bar{V}_i$  es el volumen molar parcial de la especie  $i$ .

En sistemas en flujo (donde los fluidos “fluyen”), a veces conviene definir la velocidad de la especie  $i$  con respecto a un sistema de coordenadas fijo. De esta forma se definen las denominadas velocidades de difusión de las siguientes formas:

$\mathbf{u}_i - \mathbf{u}^m$  : velocidad de difusión de la especie  $i$  con respecto a la velocidad promedio  $\mathbf{u}^m$

$\mathbf{u}_i - \mathbf{u}^M$  : velocidad de difusión de la especie  $i$  con respecto a la velocidad promedio  $\mathbf{u}^M$

Por otra parte, el flujo másico o molar de la especie  $i$  es un vector cuantitativo que denota la masa o los moles de la especie  $i$  que pasa a través de un área unitaria por unidad de tiempo.

Los flujos másico y molar se pueden definir en función del sistema de referencia utilizado como se muestra a continuación:

- Relativo a un sistema de coordenadas fijo (estático):

$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{u}_i \quad [M/tL^2] \text{ (flujo másico)} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{N}_i = c_i \mathbf{u}_i \quad [mol/tL^2] \text{ (flujo molar)} \quad (1.5)$$

- Relativo a la velocidad promedio másica local:

$${}_m \mathbf{j}_i = \rho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}^m) \quad [M/tL^2] \text{ (flujo másico)} \quad (1.6)$$

$${}_m \mathbf{J}_i = c_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}^m) \quad [mol/tL^2] \text{ (flujo molar)} \quad (1.7)$$

- Relativo a la velocidad promedio molar local:

$${}_M \mathbf{j}_i = \rho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}^M) \quad [M/tL^2] \text{ (flujo másico)} \quad (1.8)$$

$${}_M \mathbf{J}_i = c_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}^M) \quad [mol/tL^2] \text{ (flujo molar)} \quad (1.9)$$

La expresión (1.9) puede ser reescrita:

$${}_M \mathbf{J}_i = c_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}^M) = c_i \mathbf{u}_i - c_i \mathbf{u}^M = \mathbf{N}_i - c_i \mathbf{u}^M \Rightarrow \mathbf{N}_i = {}_M \mathbf{J}_i + c_i \mathbf{u}^M \quad (1.10)$$

La ecuación anterior se le conoce como la ecuación de balance de masa por flujo global de mezcla. En esta ecuación se pueden distinguir dos contribuciones o razones por las cuales se produce la transferencia de masa, a saber:

$$N_i = {}_M J_i + c_i \mathbf{u}^M \quad (1.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Flujo molar de la} \\ \text{especie } i \\ \text{por unidad de area} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Flujo difusivo de la} \\ \text{especie } i \\ \text{por unidad de area} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Flujo convectivo de la} \\ \text{especie } i \\ \text{por unidad de area} \end{array} \right\}$$

El término convectivo se puede escribir también de la siguiente forma:

$$c_i \mathbf{u}^M = c_i \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{u}_i = c_i \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c} \mathbf{u}_i = \frac{c_i}{c} \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{u}_i = x_i \sum_{i=1}^n N_i = x_i N_T \quad (1.12)$$

donde  $N_T$  es el flujo molar total por unidad de área de flujo.

Sustituyendo la Ec. (1.11) en (1.10) resulta:

$$N_i = {}_M J_i + x_i \sum_{j=1}^n N_j \quad (1.13)$$

## I.2. Concepto de difusión

La difusión molecular o transporte molecular es la transferencia de masa o movimiento individual de las moléculas a través de un fluido por medio de movimientos individuales y aleatorios de las mismas. Los flujos difusivos aparecen cuando hay un sistema de referencia que se desplaza a una velocidad de referencia promedio  $\mathbf{u}^m, \mathbf{u}^M, \mathbf{u}^v$ ; es decir, se pueden definir expresiones como las representadas en las ecuaciones comprendidas entre la (1.6) y la (1.9).

Con el fin de definir la contribución difusiva en el flujo neto de un componente, se requiere de una ecuación constitutiva. En el transporte de cantidad de movimiento, la ecuación constitutiva que se define regularmente es la ecuación de Newton, mientras que en el transporte de calor, se define la ley de Fourier a saber:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau} &= -2\mu\boldsymbol{\Gamma} - \left( \kappa - \frac{2}{3} \right) (\nabla \cdot \mathbf{u}) \boldsymbol{\delta} \leftarrow \text{ley de Newton} \\ \mathbf{q} &= -k\nabla T \leftarrow \text{ley de Fourier} \end{aligned} \quad (1.14)$$

donde  $\kappa$  es la viscosidad dilatacional,  $\boldsymbol{\Gamma}$  es el tensor de tasa de deformación (es un tensor simétrico),  $\boldsymbol{\delta}$  el delta de Kronecker el cual tiene como características:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

La forma del tensor de tasa de deformación se presenta en el anexo A.

Los efectos de la viscosidad dilatacional, en la fluidodinámica son difíciles de detectar y usualmente se desprecian. Se ha demostrado que esta propiedad es

exactamente igual a cero en el caso de gases monoatómicos ideales, mientras que se cree que para otros fluidos  $\kappa \ll \mu$ . Adicionalmente es claro que para el caso de fluidos incompresibles, donde se cumple que  $(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0$ , ese parámetro desaparece al eliminarse el término que lo contiene en la ecuación de Newton. Por ello, la ecuación de Newton se puede simplificar a:

$$\boldsymbol{\tau} = -2 \left[ \mu \boldsymbol{\Gamma} - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \boldsymbol{\delta} \right] \quad (1.15)$$

Tomando en consideración la analogía existente entre los fenómenos de transporte, Fick (1855) propuso una expresión, restringida a sistemas isotérmicos o isobáricos:

$${}_m \mathbf{j}_i = -D \nabla \rho_i \quad (1.16)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusividad. El signo negativo de la ecuación anterior se define por convención al igual que en las expresiones mostradas en (1.14), donde se quiere que el tensor de esfuerzos, el flujo de calor o el flujo difusivo de masa sean positivos, ya que el término de gradiente que se define respectivamente en cada uno, es decreciente (posee un valor negativo).

La Ec. (1.16) fue reescrita por Groot (1951) quedando de la siguiente forma:

$${}_m \mathbf{j}_i = -\rho D \nabla w_i \quad (1.17)$$

En el caso donde la densidad es constante, las Ecs. (1.16) y (1.17) son equivalentes. En el caso cuando la densidad no es constante, la ecuación de Fick no es correcta, por lo que se propuso la ecuación (1.17). La ecuación (1.17) también puede ser escrita en términos de flujo molar:

$${}_M \mathbf{J}_i = -c D \nabla x_i \quad (1.18)$$

Sustituyendo entonces la ecuación constitutiva de flujo difusivo en la Ec. (1.13) se obtiene:

$$N_i = -c D \nabla x_i + x_i \sum_{i=1}^n N_i \quad (1.19)$$

Con el objetivo de poder pasar de un sistema de referencia a otro, Hooyman *et al.* (1953) propusieron la siguiente expresión:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{V} D \frac{(1-x_i)}{(1-x_i)} \nabla x_i \quad (1.20)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar,  $\chi_i$  es la fracción de peso reportada en la tabla 1.1 y  $\bar{V}$  es el volumen molar de la mezcla.

Tabla 1.1. Fracción de peso usada en la ecuación Hooyman *et al.* (1953)

Velocidad de referencia	$\chi_i$
$u^m$	$w_i$
$u^M$	$x_i$
$u^v$	$c_i \bar{V}_i$

### I.3. Cálculo del coeficiente de difusividad

El coeficiente de difusividad es función de la temperatura y presión tal como lo es la viscosidad y la conductividad térmica que son las propiedades usadas en cantidad de movimiento y transferencia de calor respectivamente.

Para una mezcla binaria, gaseosa a baja presión se encuentra que:

$$\text{Si } p \downarrow \Rightarrow D_{AB} \uparrow$$

$$\text{Si } T \uparrow \Rightarrow D_{AB} \uparrow$$

$$\text{Si } x_i \uparrow \text{ o } x_i \downarrow \Rightarrow D_{AB} \approx \text{constante}$$

Para el cálculo del coeficiente de difusividad se han propuesto diversas correlaciones dependiendo de la fase, del intervalo de presión y/o temperatura en la que se encuentre el sistema.

- Cálculo del coeficiente de difusividad para gases:

En una mezcla a baja presión, se desarrolló una expresión producto de combinar la teoría cinética de los gases y los correspondientes argumentos de estado:

$$\frac{pD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{1/3} (T_{cA}T_{cB})^{5/12} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}} = a \left( \frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}} \right)^b \quad (1.21)$$

donde:

$D_{AB}$ : coeficiente de difusividad de A en B [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$p_{ci}$ : presión crítica del componente  $i$  [atm]

$T_{ci}$ : temperatura crítica del componente  $i$  [K]

$M_i$ : peso molecular del componente  $i$  [g/mol]

$p$ : presión del sistema [atm]

$T$ : temperatura del sistema [K]

Para un par de gases no polares:  $a = 2.745 \times 10^{-4}$      $b = 1.823$

Para agua con un gas no polar:  $a = 3.640 \times 10^{-4}$      $b = 2.334$

Si los gases son no polares y se dispone de los parámetros de Lennard-Jones (1962), el método de la teoría cinética da mejores resultados (Ec.1.21).

Para un sistema gaseoso a alta presión (el coeficiente de difusión prácticamente no cambia con la presión). Así, para un sistema gaseoso a baja densidad:

$$cD_{AB} = 2,2646 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{T \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (1.22)$$

donde si se aproxima  $c$  por gas ideal ( $c = p/RT$ ):

$$cD_{AB} = 1,858 \times 10^{-27} \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (1.23)$$

donde:

$D_{AB}$ : coeficiente de difusividad [ $m^2/s$ ]

$T$ : temperatura [K]

$M_i$ : peso molecular [kg/kgmol]

$p$ : presión absoluta [atm]

$\sigma_{AB}$ : diámetro de colisión [m]

$\Omega_D$ : integral de colisión [-]

En un sistema binario, las constantes de fuerza de Lennard-Jones se evalúan usando las expresiones:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (1.24)$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k}} \quad (1.25)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman ( $1,3806 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>).

El procedimiento para evaluar la difusividad es:

- Se lee de la tabla 2-3 (pág. 21 del Hines & Maddox) los valores de  $\sigma_i$  y  $\varepsilon_i/k$  para cada componente puro.
- Se evalúan las expresiones (1.24) y (1.25).
- Se halla el inverso del valor obtenido de la ecuación (1.25) y luego este número se multiplica por la temperatura del sistema en grados Kelvin; luego, con este último valor se lee de la tabla 2-4 (pág. 23 del Hines & Maddox) el valor de  $\Omega_D$ .
- Se sustituyen todos los valores, ahora ya conocidos, en las ecuaciones (1.22) o (1.23).

En el caso, en el que los componentes a trabajar no aparezcan en la tabla 2-3, se utilizan las siguientes correlaciones:

$$\sigma_i = 0,833 V_{ci}^{1/3} \quad , \quad \sigma_i = 1,18 V_{bi}^{1/3} \quad (1.26)$$

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 0,77 T_{ci} \quad , \quad \frac{\varepsilon_i}{k} = 1,15 T_{bi} \quad (1.27)$$

donde:

$V_{ci}$ : volumen crítico de la especie  $i$  [m<sup>3</sup>/gmol]

$T_{ci}$ : temperatura crítica de la especie  $i$  [K]

$V_{bi}$ : volumen molar en el punto normal de ebullición de la especie  $i$  [m<sup>3</sup>/gmol]

$T_{bi}$ : temperatura del punto de ebullición normal de la especie  $i$  [K]

$\sigma_i$ : diámetro de colisión de la especie  $i$ , [10<sup>-10</sup> m]

Hirschfelder *et al.* (1949) recomendaron para extrapolar los datos experimentales para rangos de presión moderados:

$$D_{AB,T_2,p_2} = D_{AB,T_1,p_1} \frac{p_1}{p_2} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{T_1}}{\Omega_{T_2}} \quad (1.28)$$

- Coefficiente de Difusividad para Líquidos:

Para el cálculo del coeficiente de difusión en líquido se han propuesto una serie de correlaciones, a saber:

- Ecuación de Stokes-Einstein (Frenkel, 1946): supone que las partículas son esferas duras que se mueven a una velocidad uniforme en un continuo, bajo una fuerza unitaria  $F$ .

$$D = \frac{kT}{6\pi r\mu} \quad (1.29)$$

donde:

$D$ : coeficiente de autodifusión

$k$ : constante de Boltzman ( $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ).

$T$ : temperatura absoluta

$r$ : radio de la partícula que difunde

$\mu$ : viscosidad dinámica

Esta ecuación predice, en varios casos, los coeficientes de difusión con el orden de magnitud correcto.

- Correlación de Sutherland-Einstein (1905): introduce una mejora en la ecuación anterior, donde modifica empíricamente, la ley de Stokes.

$$D = \frac{kT}{6\pi r\mu} \left( \frac{\beta r + 3\mu}{\beta r + 2\mu} \right) \quad (1.30)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de fricción por deslizamiento entre el átomo y el medio.

Para soluciones no electrolíticas diluidas, Wilke y Chang (1955) propusieron la siguiente ecuación:

$$D_{AB}^0 = \frac{1,17 \times 10^{-13} (\xi_B M_B)^{1/2} T}{V_A^{0,6} \mu} \quad (1.31)$$



donde:

$D_{AB}^0$ : coeficiente de interdifusión en soluciones diluidas [ $\text{m}^2 / \text{s}$ ]

$\mu$ : viscosidad de la solución [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ]

$V_A$ : volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal [ $\text{m}^3 / \text{kgmol}$ ]

$M_B$ : peso molecular del solvente [ $\text{kg} / \text{kgmol}$ ]

$T$ : temperatura absoluta [ $\text{K}$ ]

$\xi_B$ : factor de asociación del solvente B (tiene valores de: 1,0 para solventes no polares como el benceno, éter o hidrocarburos alifáticos, 1,5 para el etanol, 1,9 para el metanol y 2,6 para el agua.

- Sitaraman *et al.* (1963) propusieron una ecuación menos restrictiva que la de Wilke y Chang, la cual se recomienda cuando el agua es el soluto:

$$D_{AB}^0 = 16,79 \times 10^{-14} \left( \frac{M_B^{1/2} \Delta H_B^{1/3} T}{\mu_B V_A^{1/2} \Delta H_A^{0,3}} \right)^{0,93} \quad (1.32)$$

donde:

$\Delta H_i$ : calores latentes de vaporización del soluto y solvente en sus puntos normales de ebullición [ $\text{J/kg}$ ]

$\mu_B$ : viscosidad del solvente en centipoises [ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ].

Para soluciones binarias no electrolíticas concentradas, donde la difusividad depende de la concentración:

$$D_{AB} = D_{AB}^0 \left( 1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log c_A} \right) \quad (1.33)$$

donde:

$D_{AB}^0$ : coeficiente de difusión independiente de la concentración

$\gamma_A$ : coeficiente de actividad

- Vignes (1966) propuso una ecuación empírica (a partir de la ecuación anterior) que ajusta para soluciones ideales y no ideales:

$$D_{AB} = (D_{AB}^0)^{x_B} (D_{BA}^0)^{x_A} \left( 1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log x_A} \right) \quad (1.34)$$

- Leffler y Cullinan (1970) modificaron la ecuación anterior para ajustar mejor los datos experimentales, obteniendo:

$$D_{AB} \mu_m = (D_{AB}^0 \mu_B)^{x_B} (D_{BA}^0 \mu_A)^{x_A} \left( 1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log x_A} \right) \quad (1.35)$$

- Para soluciones electrolíticas diluidas, Nernst (1888) propuso (a dilución infinita):

$$D_{AB}^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \frac{|Z_-| + |Z_+|}{|Z_- Z_+|} = 8,931 \times 10^{-14} T \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \frac{|Z_-| + |Z_+|}{|Z_- Z_+|} \quad (1.36)$$

donde:

$D_{AB}^0$ : coeficiente de difusión a dilución infinita [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$F$ : constante de Faraday [ $\text{A s} / \text{g-equiv}$ ]

$\lambda_+^0$ : conductancia catiónica a dilución infinita [ $(\text{A}/\text{cm}^2)(\text{cm}/\text{V})(\text{cm}^3/\text{g-equiv})$ ]

$\lambda_-^0$ : conductancia aniónica a dilución infinita [ $(\text{A}/\text{cm}^2)(\text{cm}/\text{V})(\text{cm}^3/\text{g-equiv})$ ]

$\lambda_+^0 + \lambda_-^0$ : conductancia electrolítica a dilución infinita [ $(\text{A}/\text{cm}^2)(\text{cm}/\text{V})(\text{cm}^3/\text{g-equiv})$ ]

$Z_+$ : valencia catiónica

$Z_-$ : valencia aniónica

$T$ : temperatura absoluta [ $\text{K}$ ]

Los valores de la conductancia se presentan en la tabla 2-7 (pág. 35 Hines y Maddox).

- Para metales líquidos:

- Ecuación de Walls y Upthegrove (1964). Los autores modificaron la ecuación de Stokes-Einstein. La ecuación es la siguiente:

$$D_{AA} = \frac{kT}{2\pi r(2b+1)\mu} \quad (1.37)$$

donde:

$D_{AA}$ : coeficiente de autodifusión

$b = 0.419$

$r$ : radio iónico univalente de Pauling

$k$ : constante de Boltzman

- Ecuación de Hines *et al.* (1975):

$$D_{AA} = \frac{k^2 T^2}{hK} \frac{12-Z}{Z} \quad (1.38)$$

donde:

$K$ : constante de fuerza de Waser y Pauling (1950)

$Z$ : sus valores se presentan en la tabla 2-8 (pág. 37 del Hines y Maddox) para metales líquidos.

$h$ : constante de Planck ( $6,6262 \times 10^{-34}$  J·s)

- Ecuación de Hines y Walls (1979):

$$D_{AA} = \frac{1}{6} j^2 v_s \left( \frac{\sigma_L}{\sigma_S} \right)^{1/2} \frac{T}{T_m} \frac{\mu_m}{\mu} \frac{12-Z}{2} \quad (1.39)$$

donde:

$T$ : temperatura absoluta [K]

$T_m$ : temperatura del punto de fusión [K]

$j$ : distancia de fluctuación media [m]

$\mu$ : viscosidad absoluta [Pa s]

$\mu_m$ : viscosidad en el punto de fusión [Pa s]

$\sigma_L, \sigma_S$ : conductividades del líquido y sólido en el punto de fusión [ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

$v_s$ : frecuencia vibracional del sólido calculada a partir de la temperatura Dabye  $\theta_D$  (presentado en la tabla 2-8 de la pág. 37 del Hines y Maddox) [ $\text{s}^{-1}$ ] ( $v_s = \theta_D k / h$ )

Cuando cambia la temperatura, el coeficiente de difusión cambia de la forma:

$$\left(\frac{D_{AB}^0 \mu}{T}\right)_{T_1} = \left(\frac{D_{AB}^0 \mu}{T}\right)_{T_2} \quad (1.40)$$

En rangos de temperatura moderados, los coeficientes de difusión se relacionan con la temperatura a través de la expresión de Arrhenius:

$$D_{AB} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1.41)$$

donde:

$D_0$ : factor de frecuencia [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$Q$ : energía de activación [energía/mol]

Los datos para algunos elementos metálicos se presentan en la tabla 2-9 (pág. 39 del Hines y Maddox).

- Coefficiente de Difusión para Sistemas Multicomponentes

- Para un sistema gaseoso:

$$D_{im} = -\frac{N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j}{\sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{ij}}} \quad (1.42)$$

donde para una mezcla estática  $N_j = 0$ . Entonces, la expresión para una mezcla estática de gases A, B, C y D, donde A es el que difunde (Wilke, 1950):

$$D_{Am} = \frac{1 - x_A}{x_B/D_{AB} + x_C/D_{AC} + x_D/D_{AD}} \quad (1.43)$$

Para un sistema líquido: Leffler y Cullinan (1970) propusieron la siguiente ecuación para un sistema líquido ternario, donde A es el soluto diluido que difunde a través de la mezcla concentrada de B y C:

$$D_{Am}^0 \mu_{ABC} = (D_{AB}^0 \mu_B)^{x_B} (D_{AC}^0 \mu_C)^{x_C} \quad (1.44)$$

- **Coefficiente de Difusión en Sólidos**

- Sherby y Simnad (1961) desarrollaron una ecuación empírica para predecir los coeficientes de autodifusión en sólidos:

$$D_{AA} = D_0 \exp \left[ - (K_0 + V) \frac{T_m}{T} \right] \quad (1.45)$$

donde:

$V$ : valencia

$T_m$ : temperatura del punto de fusión [K]

$K_0 = 14$  para metales bcc ( $\gamma$ -U, Na,  $\alpha$ -Fe, Li, Nb,  $\beta$ -Ti, Cr, Ta,  $\beta$ -Zr), 17 metales fcc (Pt, Au, Ag, Cu,  $\beta$ -Co,  $\gamma$ -Fe, Ni, Pb) y hcp (Mg, Zn, Cd,  $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr, complejo hex.  $\beta$ -U y grafito) y 21 para la estructura de diamante (Ge,  $\beta$ -Sn).

En la ecuación (1.43), el factor exponencial corresponde directamente a la energía de activación  $Q$  entre la temperatura  $T$ . Para diversos sólidos, Askill (1970) proporciona una tabla con datos de la energía de activación, el factor pre-exponencial y la temperatura  $T_m$ .

- Para sólidos porosos:

- Difusión ordinaria: el diámetro de poro del material es grande en comparación con la trayectoria libre media de las moléculas del gas.
- Difusión tipo Knudsen: el diámetro del poro del material es menor en comparación con la trayectoria libre media de las moléculas del gas.
- Difusión superficial: las moléculas se absorben sobre la superficie del material y después se transportan hacia los lugares de menor concentración.

Para la difusión de Knudsen se tiene:

$$D_{A,K} = \frac{\bar{U}d}{3} \quad (1.46)$$

donde:

$U$ : velocidad de la molécula de gas

$d$ : diámetro del poro

Para poros rectos, redondos, la difusividad se evalúa como:

$$D_{A,K} = 97r \left( \frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (1.47)$$

donde:

$r$ : radio del poro [m]

$T$ : temperatura [K]

$M_A$ : peso molecular del componente A

El radio del poro se puede evaluar como:

$$r = \frac{2\varepsilon}{S\rho_B} = \frac{2V_p}{S} \quad (1.48)$$

donde:

$S$ : área superficial del sólido poroso [m<sup>2</sup>/kg]

$\rho_B$ : densidad de bulto de la partícula sólida [kg/m<sup>3</sup>]

$V_p$ : volumen de poro específico de una partícula sólida [m<sup>3</sup>/kg]

$\varepsilon$ : porosidad del sólido

Con el objeto de considerar el camino tortuoso de la molécula y la porosidad del material, se define una difusividad de Knudsen efectiva:

$$D_{A,K,e} = D_{A,K} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (1.49)$$

donde:

$\tau$  : factor de tortuosidad

Como también en este tipo de sistemas la difusión de bulto también contribuye al transporte molecular total a través de los poros, la difusividad efectiva de bulto se puede escribir como:

$$D_{AB,e} = D_{AB} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (1.50)$$

Entonces, para el caso de autodifusión o contra difusión equimolar, la difusividad efectiva en un material poroso se puede escribir como:

$$\frac{1}{D_{A,e}} = \frac{1}{D_{A,K,e}} + \frac{1}{D_{AB,e}} \quad (1.51)$$

Algunos valores de porosidad y tortuosidad son dados en la tabla 2-11 (pág. 47 del Hines y Maddox).

#### I.4. Relaciones de Maxwell-Stefan

Si se considera un sistema binario gaseoso, del balance de mometum que describen las colisiones entre las moléculas de la especie 1 y moléculas de la especie 2, se puede obtener (Taylor y Krishna, 1993):

$$\nabla p_1 = -f_{12} x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \quad (1.52)$$

donde  $f_{12}$  es un parámetro empírico análogo al factor de fricción o coeficiente de arrastre. Por conveniencia, se puede definir un coeficiente inverso de arrastre:

$$\mathcal{D}_{12} = p / f_{12} \quad (1.53)$$

Sustituyendo la Ec. (1.53) en (1.52):

$$d_1 = \frac{\nabla p_1}{p} = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)}{\mathcal{D}_{12}} \quad (1.54)$$

siendo:

$d_1$ : fuerza impulsora de la difusión de la especie 1 en una mezcla binaria de gas ideal

$\mathcal{D}_{12}$ : difusividad de Stefan-Maxwell

De forma similar, puede plantearse la ecuación para la especie 2:

$$d_2 = \frac{\nabla p_2}{p} = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1)}{\mathcal{D}_{21}} \quad (1.55)$$

Si se considera la presión constante a lo largo de la trayectoria de difusión, las expresiones se pueden escribir como:

$$\nabla x_1 = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)}{\mathcal{D}_{12}} \quad (1.56)$$

$$\nabla x_2 = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1)}{\mathcal{D}_{21}} \quad (1.57)$$

Para sistemas multicomponentes, la ecuación (1.54) puede ser reescrita como:

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{\mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.58)$$

La expresión (1.58) puede escribirse en término de los flujos molares  $N_i$ :

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c \mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.59)$$



o también en término de los flujos de difusión  $\mathbf{J}_i$ :

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j - x_j \mathbf{J}_i}{c \mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.60)$$

Es importante mencionar que sólo  $n-1$  ecuaciones son independientes porque la suma de los  $\mathbf{d}_i$  debe suma cero. Por ello se puede demostrar que para una mezcla de gas ideal (Taylor y Krishna, 1993):

$$\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji} \quad (1.61)$$

Por otra parte, también se puede demostrar que para un sistema binario de gases ideales se cumple que:

$$\mathbf{J}_i = -c D_{12} \mathbf{d}_1 = c D_{12} \nabla x_1 \quad (1.62)$$

En el caso de fluidos no ideales, la fuerza impulsora de difusión debe definirse en función de los gradientes de potencial químico:

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,p} \mu_i \quad (1.63)$$

Los subíndices  $T$  y  $p$  se usan para enfatizar que el gradiente debe calcularse a condiciones de temperatura y presión constante. La Ec. (1.61) puede escribirse en término de los coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ :

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} \nabla x_j = \Gamma \nabla x_i \quad (1.64)$$

donde la matriz del factor termodinámico,  $\Gamma$  viene dada por la expresión:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,p,\Sigma} \quad (1.65)$$

donde  $\delta_{ij}$  es el delta de Kronecker que se define como:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 1, \text{ para } i = j \\ \delta_{ij} &= 0, \text{ para } i \neq j \end{aligned}$$

El signo de sumatoria en la ecuación (1.65) se usa para indicar que la diferenciación con respecto a la fracción molar debe ejecutarse de forma que la suma de las fracciones molares siempre sea igual a la unidad.

Si se manipulan las ecuaciones (1.59), (1.60) y (1.64) se obtiene:

$$\Gamma \nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j - x_j \mathbf{J}_i}{c \mathcal{D}_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i}{c \mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.66)$$

Para una mezcla de gases ideales, se tiene:

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j - x_j \mathbf{J}_i}{c \mathcal{D}_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i}{c \mathcal{D}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.67)$$

Se puede encontrar una relación entre la difusividad de Maxwell-Stefan y el coeficiente de difusividad de Fick. La relación en un sistema binario se puede expresar como:

$$D_{12} = \Gamma \mathcal{D}_{12} \quad (1.68)$$