

**Problema 1 [2 + 4 + 2 pts]**

Una corriente de aire puro ( $PM = 28.966 \text{ g/mol}$ ;  $\sigma = 3.711 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon/k = 78.6 \text{ K}$ ) a  $25.6^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  circula en flujo laminar por el interior de un ducto cilíndrico de  $2.5 \text{ cm}$  de diámetro recubierto internamente de naftaleno sólido ( $PM = 128.17 \text{ g/mol}$ ;  $T_c = 748.4 \text{ K}$ ;  $V_c = 407 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Al cabo de 1 hora, se observa que el espesor de la capa de naftaleno ha disminuido  $0.5 \text{ mm}$ .

(a) Calcule la difusividad de la mezcla naftaleno-aire empleando la teoría cinética de los gases no polares.

(b) Si la sublimación del naftaleno ocurre en estado estacionario a través de una película gaseosa adyacente a la superficie sólida, ¿cuál es el espesor de dicha película? La densidad del naftaleno sólido es  $1.08 \text{ g/cm}^3$  y su presión de sublimación es  $0.0895 \text{ mmHg}$  a  $25.6^\circ\text{C}$ .

(c) ¿Cuánto error (%) se cometería despreciando la curvatura del tubo?

(a) Los parámetros LJ del naftaleno se estiman con sus propiedades críticas:

$$\sigma = 0.809V_c^{1/3} = 5.995 \text{ \AA}, \quad \frac{\epsilon}{k} = \frac{T_c}{1.2593} = 594.3 \text{ K}$$

Los parámetros LJ de la mezcla naftaleno/aire se obtienen como promedios:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = 4.853 \text{ \AA}, \quad \frac{\epsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{k} \cdot \frac{\epsilon_B}{k}} = 216.1 \text{ K}$$

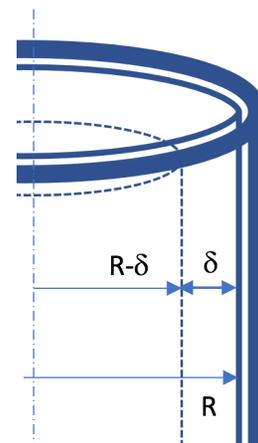
Se calcula la integral de colisión en función de la temperatura adimensional con la fórmula de Neufeld et al.:

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{AB}} = 1.382, \quad \Omega_D = 1.241$$

y se obtiene la difusividad a  $1 \text{ atm}$  y  $26.5^\circ\text{C}$  con la ecuación de la teoría cinética:

$$D_{AB} = \frac{1.8583 \cdot 10^{-3} \cdot (26.5 + 273.15)^{3/2}}{(1) \cdot (4.853)^2 \cdot (1.241)} \sqrt{\frac{1}{128.17} + \frac{1}{28.966}} = 0.0675 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = 243.1 \frac{\text{cm}^2}{\text{h}}$$

(b) Sea  $L$  la longitud total del tubo y  $X$  el espesor de la capa de naftaleno sólido que recubre su superficie interior (que no debe confundirse con el espesor  $\delta$  de la película gaseosa por el cual se pregunta, que es la distancia desde la interfaz sólido-gas, donde el gas está saturado de vapores de naftaleno, hasta el bulto del gas, donde está libre de naftaleno). Suponiendo que  $X$  es mucho menor que el diámetro interno  $D = 2R$  del tubo (medido desde el eje central hasta la interfaz, de forma que la corriente gaseosa ocupa la región  $0 \leq r \leq R$ ), el área de interfaz es  $A = \pi DL$  y el volumen de naftaleno sólido se puede aproximar por  $V_S \approx AX$ :



$$V_S = \pi \left[ \frac{(D + 2X)^2 - D^2}{4} \right] L = \pi [DX + X^2] L = \pi DLX \left[ 1 + \frac{X}{D} \right] \approx \pi DLX = AX$$

El balance de masa del sólido entonces es:

$$\frac{dm_S}{dt} = \rho_S \frac{dV_S}{dt} = \rho_S A \frac{dX}{dt} = N_{AR} A \cdot PM_A$$

Nótese que tanto  $dX/dt$  como  $N_{AR}$  son negativos en este caso, porque la masa de sólido disminuye en el tiempo, y el vapor de naftaleno fluye hacia el seno del gas, es decir, en dirección contraria al eje radial. Como, según los datos,  $dX/dt = -0.5 \text{ mm/h} = -0.05 \text{ cm/h}$ , el flujo molar evaporado es:

$$N_{AR} = \frac{\rho_S}{PM_A} \frac{dX}{dt} = -\frac{1.08}{128.17} \times 0.05 = -4.213 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}}$$

En la región de difusión, que es la fase gaseosa, la concentración molar es:

$$c = \frac{P}{RT} = 4.079 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

Las condiciones de borde son:

CB1:  $y_{A\delta} = 0$  @  $r = R - \delta$  (composición de bulbo)

CB2:  $y_{AR} = \frac{p_A^{sub}}{P} = \frac{0.0895}{760} = 1.178 \cdot 10^{-4}$  @  $r = R$  (composición de equilibrio interfacial)

y el flujo molar de A evaluado en la interfaz, dado que se trata de difusión unimolar ( $\beta_A = 1$ ) en coordenadas cilíndricas, es:

$$N_{AR} = \frac{\langle cD_{AB} \rangle}{R \ln \frac{R}{R-\delta}} \ln \frac{1-y_{AR}}{1-y_{A\delta}}$$

de donde, despejando:

$$\delta = R \left[ 1 - \left( \frac{1-y_{A\delta}}{1-y_{AR}} \right)^{\frac{\langle cD_{AB} \rangle}{RN_{AR}}} \right] = 2.769 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

(c) Si se considera la película como si fuera plana, se tiene (siempre respetando el signo negativo que debe tener el flujo):

$$N_{AR} = \frac{\langle cD_{AB} \rangle}{\delta} \ln \frac{1-y_{AR}}{1-y_{A\delta}}$$

de donde:

$$\delta = \frac{\langle cD_{AB} \rangle}{N_{AR}} \ln \frac{1-y_{AR}}{1-y_{A\delta}} = 2.772 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

valor que, como se ve, es independiente del radio del tubo. El error cometido en la estimación de  $\delta$  sería del 0.11 %. Dado que  $\delta/R = 0.0022$ , es perfectamente lícito en este caso despreciar la curvatura.

## Problema 2 [4 + 8 pts]

Una celda de vidrio contiene dos fases líquidas a 25 °C separadas por una interfaz horizontal. La fase superior, menos densa ( $\rho = 0,866 \text{ g/cm}^3$ ), es una mezcla de 10 % acetona ( $A = \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) y 90 % benceno ( $B = \text{C}_6\text{H}_6$ ) en peso. La fase inferior, más densa ( $\rho = 0,971 \text{ g/cm}^3$ ), es una mezcla de 10 % acetona y 90 % agua (C) en peso.

(a) Calcule las difusividades a dilución infinita para ambas composiciones extremas en cada fase empleando la correlación de Wilke y Chang, con los datos siguientes:

	PM [g/mol]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\phi$ asociación	$\mu$ [cP]
(A) Acetona	58.08	0.784	1.0	0.295
(B) Benceno	78.11	0.876	1.0	0.608
(C) Agua	18.02	0.997	2.6	0.890

(b) Determine las composiciones interfaciales y el flujo másico de acetona, suponiendo difusión de estado estacionario a través de películas planas de 1.0 mm de espesor en cada fase. Considere que solo la acetona se transfiere a través de la interfaz (agua y benceno son inmiscibles).

Equilibrio de fases en fracciones másicas:

$$w_A(\text{fase orgánica})/w_A(\text{fase acuosa}) = 0,862$$

Factores termodinámicos:

$$\text{Acetona-benceno: } \alpha_{AB} = 1 - 0.88x_Ax_B - 0.314x_Ax_B(x_B - x_A)$$

$$\text{Acetona-agua: ecuación de Van Laar con } \ln \gamma_A^\infty = 2.440, \ln \gamma_C^\infty = 1.996$$

(a) La correlación de Wilke y Chang para la difusividad de un líquido binario con el componente 1 (soluto) infinitamente diluido en el componente 2 (solvente) es:

$$D_{12} = (7.4 \cdot 10^{-8} T) \frac{(\phi_2 \cdot PM_2)^{1/2}}{\mu_2} V_1^{-0.6}$$

El volumen molar del soluto,  $V_1$ , puede ser el valor experimental o el calculado con el método de LeBas. Dado que en este caso se dispone de las densidades y pesos moleculares de los compuestos, se usará  $V = PM/\rho$ . Cuando el soluto es agua, sin embargo, se sabe que esta correlación da mucho error, pero puede ser corregida usando  $V_1 = 75.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Treybal), o usando el valor real  $V_1 = 18.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y dividiendo la difusividad resultante por 2.3 (Olander). Ambas opciones dan resultados muy similares, como se verá, ya que  $(75.6/18.0)^{0.6} = 2.366$ . Los resultados para los dos sistemas binarios son:

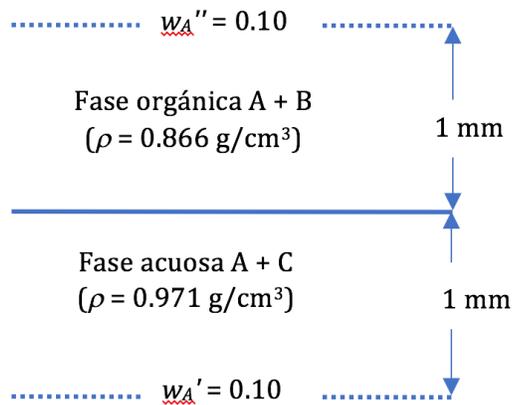
$$D_{AB}^{(0)} = 2.42 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad D_{BA}^{(0)} = 3.85 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$D_{AC}^{(0)} = 1.28 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad D_{CA}^{(0)} = 4.36 \cdot 10^{-5} \text{ (Olander) o } 4.25 \cdot 10^{-5} \text{ (Treybal)} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

(b) Como las composiciones de bulto de las fases y la relación de equilibrio vienen dadas en fracciones másicas, puede ser preferible plantear las ecuaciones de difusión en dichas unidades. Designando la fase inferior (acuosa, A+C) como prima (') y la fase superior (orgánica, A+B) como doble prima (''), y definiendo el eje z positivo hacia arriba, las relaciones de invariancia de flujos y equilibrio interfacial son:

$$n_A = \frac{\langle \rho' D_{AC} \rangle}{\delta'} \ln \frac{1 - w'_{AI}}{1 - w'_A} = \frac{\langle \rho'' D_{AB} \rangle}{\delta''} \ln \frac{1 - w''_A}{1 - w''_{AI}}$$

$$w''_{AI} = 0.862 w'_{AI}$$



Dado que el cociente entre las composiciones de bulto de las fases,  $w_A''/w_A' = 1$  es mayor que la relación de equilibrio, se espera que la transferencia del soluto ocurra desde la fase orgánica (concentración de A *mayor que la de equilibrio*) hacia la fase acuosa (concentración de A *menor que la de equilibrio*). Entonces el flujo de A debe ser negativo, y para ello  $w_{AI}'' < 0.10$  y  $w_{AI}' > 0.10$ . Aunque estas composiciones no pueden considerarse muy pequeñas, para una primera resolución más sencilla se usarán las difusividades que corresponden a dilución infinita de acetona. Se plantea el siguiente esquema iterativo:

- Suponer  $w_{AI}''$  (sabiendo que debe estar entre 0 y 0.10)
- Calcular  $w_{AI}' = w_{AI}''/0.862$
- Calcular el flujo de A en cada fase

$$n_A' = \frac{\rho' \mathcal{D}_{AC}^{(0)}}{\delta'} \ln \frac{1 - w_{AI}'}{1 - w_A'}$$

$$n_A'' = \frac{\rho'' \mathcal{D}_{AB}^{(0)}}{\delta''} \ln \frac{1 - w_A''}{1 - w_{AI}''}$$

- Verificar que se satisfaga la invariancia del flujo de A,  $n_A' = n_A''$

Los resultados son:

$$w_{AI}' = 0.1094, \quad w_{AI}'' = 0.09435, \quad n_A = -1.314 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Para un cálculo más riguroso, las difusividades en cada fase no deberían suponerse iguales a las de dilución infinita, sino corregirse por efectos de la composición (incluyendo los factores termodinámicos) usando valores promedio entre bulto e interfaz. El algoritmo iterativo se modifica de la siguiente forma:

- Suponer  $w_{AI}''$  (sabiendo que debe estar entre 0 y 0.10)
- Calcular  $w_{AI}' = w_{AI}''/0.862$
- Calcular las fracciones másicas promedio:

$$\langle w'_A \rangle = \frac{w'_A + w'_{AI}}{2}, \quad \langle w'_C \rangle = 1 - \langle w'_A \rangle$$

$$\langle w''_A \rangle = \frac{w''_A + w''_{AI}}{2}, \quad \langle w''_B \rangle = 1 - \langle w''_A \rangle$$

- Calcular las correspondientes fracciones molares promedio:

$$\langle x'_A \rangle = \frac{\frac{\langle w'_A \rangle}{PM_A}}{\frac{\langle w'_A \rangle}{PM_A} + \frac{\langle w'_C \rangle}{PM_C}}, \quad \langle x'_C \rangle = 1 - \langle x'_A \rangle$$

$$\langle x''_A \rangle = \frac{\frac{\langle w''_A \rangle}{PM_A}}{\frac{\langle w''_A \rangle}{PM_A} + \frac{\langle w''_B \rangle}{PM_B}}, \quad \langle x''_B \rangle = 1 - \langle x''_A \rangle$$

- Calcular los factores termodinámicos; para la fase acuosa se usa la ecuación de Van Laar con constantes  $A = \ln \gamma_A^\infty = 2.440$ ,  $C = \ln \gamma_C^\infty = 1.996$  y para la fase orgánica se usa la relación reportada en el enunciado:

$$\alpha_{AC} = 1 - \frac{2A^2 C^2 \langle x'_A \rangle \langle x'_C \rangle}{[A \langle x'_A \rangle + C \langle x'_C \rangle]^3}$$

$$\alpha_{AB} = 1 - 0.88 \langle x''_A \rangle \langle x''_B \rangle - 0.314 \langle x''_A \rangle \langle x''_B \rangle (\langle x''_B \rangle - \langle x''_A \rangle)$$

- Calcular las correspondientes difusividades; se usará el método de Vignes:

$$\langle \mathcal{D}_{AC} \rangle = \alpha_{AC} \left( \mathcal{D}_{AC}^{(0)} \right)^{\langle x'_C \rangle} \left( \mathcal{D}_{CA}^{(0)} \right)^{\langle x'_A \rangle}, \quad \langle \mathcal{D}_{AB} \rangle = \alpha_{AB} \left( \mathcal{D}_{AB}^{(0)} \right)^{\langle x''_B \rangle} \left( \mathcal{D}_{BA}^{(0)} \right)^{\langle x''_A \rangle}$$

- Calcular el flujo de A en cada fase

$$n'_A = \frac{\langle \rho' \mathcal{D}_{AC} \rangle}{\delta'} \ln \frac{1 - w'_{AI}}{1 - w'_A}$$

$$n''_A = \frac{\langle \rho'' \mathcal{D}_{AB} \rangle}{\delta''} \ln \frac{1 - w''_A}{1 - w''_{AI}}$$

- Verificar que se satisface la invariancia del flujo de A,  $n'_A = n''_A$

Los resultados son:

$$w'_{AI} = 0.1098, \quad w''_{AI} = 0.09469, \quad n_A = -1.148 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Como se puede ver, el uso de las difusividades a dilución infinita no introduce realmente mucho error. Esto sucede porque las composiciones interfaciales son muy cercanas a las de bulto, y se requieren muy pequeños cambios en ellas para ajustarse a los valores corregidos de las difusividades.