

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

FACULTAD REGIONAL ROSARIO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

FENÓMENOS DE TRANSPORTE

NOTAS DE CÁTEDRA: “UNIDAD TEMÁTICA 1”

- **INTRODUCCIÓN**
- **TRANSPORTE VISCOSO DE CANTIDAD DE MOVIMIENTO**
- **PROPIEDADES DE TRANSPORTE: CONDUCTIVIDAD TÉRMICA**
 - **PROPIEDADES DE TRANSPORTE: DIFUSIVIDAD**

Revisión: Junio 2008

“La presente es una recopilación de diversas notas y apuntes de cátedra dispersas que fueron elaboradas o redactadas en los últimos años. Se agradece especialmente la colaboración de los alumnos cursantes en 2008: Fernandez, Rebeca; Forestieri, Sebastián; Molina, Ignacio; Saravia, Aldana; Vignatti, Maximiliano; Ceccarelli, Agustina; Gamito, Juan; Morales, Gilda; Proz, Mariel; Cebaldez, María Eugenia; Demaria, Martín; Giuliani, Jaquelina; Padullés, Angélica; Pierantoni, Yanina; Escobar, Federico; Crespi, Julieta; Lattanzi, Juan; Reybet, Ana para su compilación y organización, que con la coordinación del Auxiliar Juan M. Dominguez permite disponer de esta versión revisada. Se advierte que estas notas son solo una guía para el estudio, debiendo consultarse la bibliografía recomendada en cada tema para lograr un conocimiento pleno de los mismos.”

Cátedra de Fenómenos de Transporte

Ing. Jorge E. Robin

Ing. Marcela N. Kaminsky

Juan M. Dominguez

1. INTRODUCCION

Se puede aceptar como una descripción elemental de la industria química a aquella que procesa ciertas materias primas para transformarlas, mediante cambios de orden físico, químico o una combinación de ambos, en otros materiales útiles.

Estos cambios o procedimientos pueden variar bastante según las sustancias que se usen, pero en el proceso de elaboración pueden definirse etapas que pueden corresponder a procesos exclusivamente físicos, otras químicas y algunas, una combinación de éstas o procesos físico-químicos.

Si el ámbito de desempeño de los ingenieros químicos es la industria química, una adecuada definición sería, "la profesión que requiere la aplicación creativa de principios científicos tales como los conceptos de masa, energía, cantidad de movimiento y cambios físico-químicos de la materia".

Sin embargo, los principios que se requieren para satisfacer las necesidades de las industrias de procesos químicos, petroquímicos y afines, también se aplican a gran variedad de problemas. Un ingeniero químico actual debe utilizar esos elementos en áreas nuevas o diferentes como la ciencia aeroespacial, bioingeniería, ecología, geotermia, etc.

Durante este siglo, la ingeniería química se desarrolló como una disciplina aparte, para resolver los problemas de una industria cuyos procesos de fabricación resultaban inoperantes y en muchos casos eran simplemente versiones a gran escala de equipo de laboratorio. De esta forma, se dio importancia a la utilización de resultados de experimentos del laboratorio para el diseño de equipos de procesos que cumpliera el ritmo industrial de producción.

Buscando una sistematización, se agruparon las etapas comunes de diversos procesos diferentes bajo un denominador común, dando lugar a la aparición de las operaciones unitarias. Estas son las etapas exclusivamente físicas (en algunos casos físico-químicas) que se encuentran a lo largo de un proceso industrial usando técnicas similares y basadas en los mismos principios fundamentales.

Son operaciones unitarias básicas; el flujo de fluidos, la transmisión del calor, el transporte de sólidos, la destilación, el secado, etc.

Un proceso de fabricación típico está formado por combinaciones de operaciones unitarias, requiriéndose entonces la misma habilidad para diseñar cada unidad que para el diseño de procesos total.

El origen de los conocimientos en operaciones unitarias fue en gran parte empírico, y además, en la práctica se adoptaron formas de análisis y diseño específicos para cada proceso industrial particular. Es decir, si bien se fueron conociendo los fundamentos de cada etapa unitaria, era menester un conocimiento enciclopédico para abarcar todas las aplicaciones de la misma.

Este concepto predominó en la enseñanza y en la práctica hasta la década del '50, en que se inicia un movimiento tendiente a la comprensión de los fenómenos fundamentales que intervienen en el transporte de masa, energía y cantidad de movimiento, los cuales son comunes a todas las operaciones unitarias.

Así se introducen las “Ciencias Ingenieriles”, entre las que se incluyen la termodinámica, la mecánica, el electromagnetismo y los fenómenos de transporte, bajo el concepto unificador de un mejor conocimiento de las leyes que rigen los distintos fenómenos.

▪ **ANALISIS INGENIERIL**

Las ciencias ingenieriles han dado mayor importancia a los conocimientos matemáticos frente a los aspectos de diseño en la enseñanza de la ingeniería. Como ambas condiciones deben ser cumplidas simultáneamente, debe buscarse el equilibrio entre estos extremos, orientándose hacia el desarrollo de aptitudes que permitan utilizar los conceptos fundamentales.

Para lograr esta meta debe adquirirse la capacidad de expresar concisamente los procesos de ingeniería en forma cuantitativa. Sólo así se puede formular, interpretar y usar un principio físico fundamental o un experimento, y luego llevarlo a una aplicación real, fuera del laboratorio.

Esta capacidad es diferente de la habilidad matemática y se llama “análisis”. El análisis se puede aplicar a multitud de problemas diferentes, no sólo de ingeniería, siendo un elemento necesario para la formación del ingeniero.

En nuestro caso, nos corresponde analizar los procesos de velocidad de transporte y sus expresiones cuantitativas. Esta expresión cuantitativa se aplica a las situaciones de interés para obtener modelos matemáticos.

Los modelos matemáticos permiten observar el comportamiento y el efecto de las variables sobre el mismo.

Por lo tanto, la descripción matemática de un fenómeno es una manera concisa y efectiva de comunicar la información, y además puede manipularse con las reglas formales para proporcionar información esencial de la evolución.

Si se comprende el uso de un modelo matemático, se podrá definir, organizar y entender, tanto las leyes fundamentales como cualquier problema de ingeniería química.

Una técnica sistemática para el análisis, que puede aplicarse en forma general, puede esquematizarse de la siguiente manera;

- 1- Descripción de una situación física en símbolos matemáticos, previa definición del problema.
- 2- Manipular el modelo matemático para determinar el comportamiento probable.
- 3- Comparar el modelo con la situación física real.
- 4- Estudio de las limitaciones del modelo.

▪ **FENOMENOS DE TRANSPORTE**

Para llevar adelante un análisis ingenieril se deben conocer las leyes físicas fundamentales que rigen a:

- 1- El transporte de cantidad de movimiento (flujo viscoso de fluidos), basado en el principio de conservación de la cantidad de movimiento ó 2da. ley de Newton.
- 2- El transporte de energía calorífica (conducción del calor en sólidos y fluidos, convección, radiación), basado en la ley de conservación de la energía o 1er. principio de la termodinámica.
- 3- El transporte de materia (difusión ordinaria, térmica, de presión), basado en el principio de conservación de la materia.

Los anteriores, junto con otros postulados fundamentales de la física, tal como la gravitación, permitirían obtener una descripción matemática de cualquier fenómeno.

Sin embargo, una descripción de este tipo para las propiedades de un gas en función de su configuración molecular es todavía de improbable solución.

Por lo tanto, es evidente que en gran número de casos el comportamiento será demasiado complejo para permitir aplicar las leyes o principios enunciados en su forma fundamental, por lo que en esas situaciones habrá que recurrir a los resultados obtenidos de cuidadosos experimentos realizados en condiciones comparables.

De esta forma, se puede mostrar una escala del nivel de descripción fenomenológico posible y el campo de aplicación.

ESCALA	APLICACIÓN	DESCRIPCION	USO EN ANALISIS DE
1- ATOMICO Y MOLECULAR	Formación fundamental básica	Teoría cinética, Mec. Estadística, Mec cuántica.	Funciones de distribución, Integrales de colisión.
2- MICROSCOPICO	Coeficientes de transporte	Transporte laminar, Transporte molecular.	Coeficientes de viscosidad, difusividad, conductividad.
3- GRADIENTE MÚLTIPLE Y MAXIMO	Coeficientes "efectivos" y de interfase	Transp. Turbulento, transp. medio poroso, transp. Interfase.	Constantes cinéticas, diseño de reactores, fenómenos turbulentos, capa límite
4- MACROSCOPICO	General (Inf. Empírica)	Factores de fricción, coef. de superficie, coef. de transferencia	Cinética, termodinámica, operaciones unitarias, diseño de equipos.

Los FENÓMENOS DE TRANSPORTE serán entonces el eslabón entre la descripción molecular analítica y la macroscópica empírica.

La búsqueda de la sistematización, además, permitirá reconocer que el transporte de

cantidad de movimiento, energía calorífica y materia pueden ser estudiados por expresiones matemáticas de la misma forma, cambiando sólo la simbología de acuerdo a cada caso. Esto no sólo permite una presentación más compacta, sino que el mecanismo básico que rige a cada uno debe ser similar.

Por lo tanto, los objetivos planteados serán:

A- Desarrollar aptitudes para el análisis, utilizando los principios físico-químicos, para obtener ecuaciones fenomenológicas que describan el transporte de cantidad de movimiento, energía calorífica y materia.

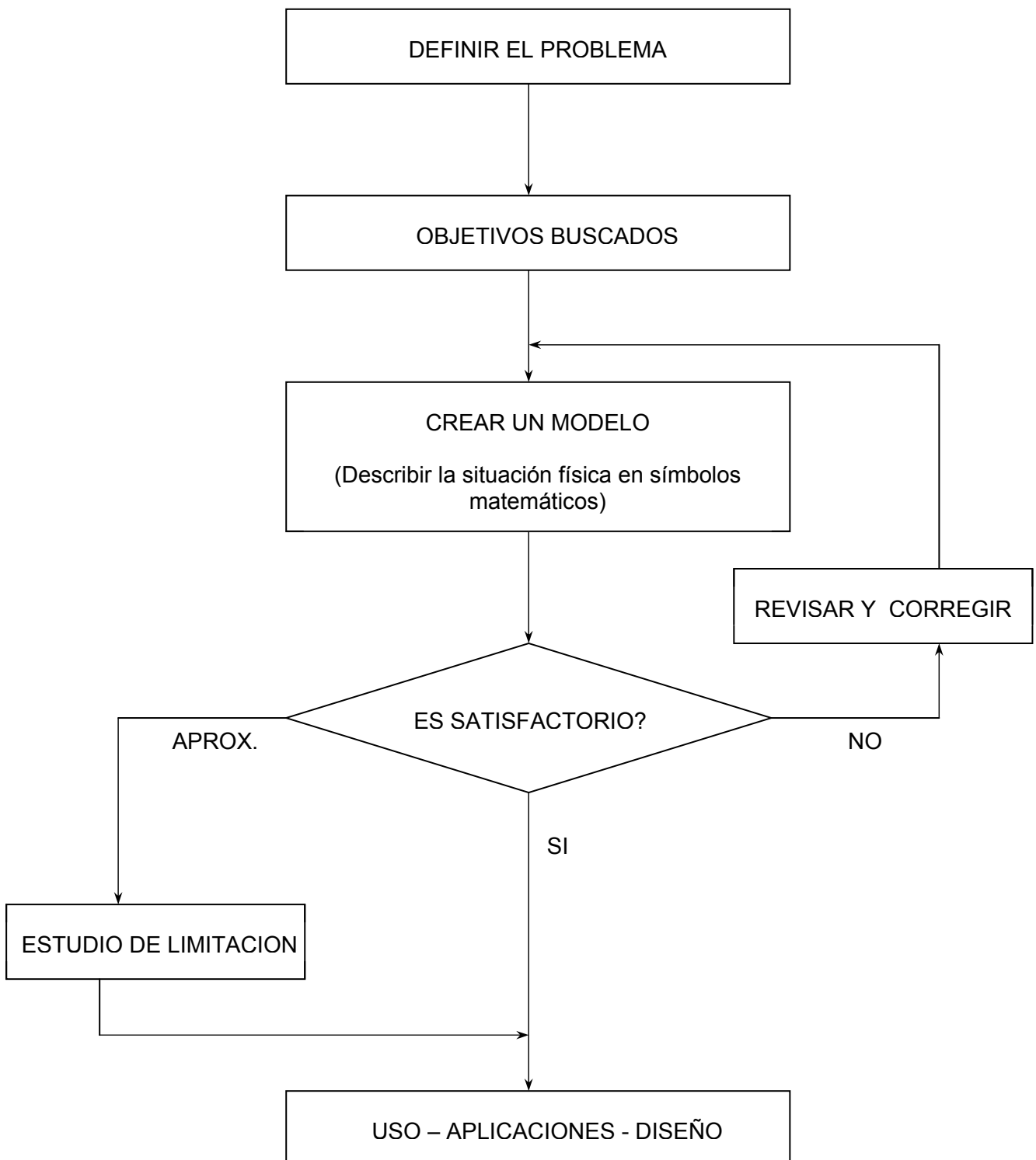
B- Reconocer la similitud entre los mecanismos básicos de cada uno.

C- Aplicar los conocimientos previamente adquiridos de física, química y matemática para obtener las relaciones fundamentales.

D- Adquirir destreza en el uso del lenguaje ingenieril o terminología, y en la utilización de la bibliografía y manuales. Planteo de problemas con la ayuda de calculadores programables y computadoras.

E- Estudiar modelos simples de aplicación en la ingeniería.

“EL ANÁLISIS INGENIERIL”



1.1. VELOCIDAD Y ESTADOS DE EQUILIBRIO

La termodinámica nos explica que un sistema experimenta un cambio en forma espontánea, lo hace en una dirección determinada hasta alcanzar un estado tal que, aparentemente, no existe ninguna acción posterior o modificación. Esta condición se conoce con el nombre de "estado de equilibrio". Las condiciones del equilibrio y la influencia de las variables que lo afectan, tales como presión, temperatura, composición, son analizadas entonces por la termodinámica y la físico-química.

Sin embargo en la práctica de la ingeniería, es necesario además conocer, determinar o predecir la velocidad a la que se verifica el fenómeno para llegar al equilibrio y la influencia de aquellas variables, antes que el equilibrio en sí, a causa de que se podrá realizar de esta forma la selección o diseño del equipo más adecuado al proceso particular que nos ocupe.

En otras palabras, un determinado fenómeno podrá ocurrir si la termodinámica así lo señala, pero ésta no nos dice nada del tiempo que demora el llegar al equilibrio. Por ejemplo, si la velocidad de reacción entre dos gases es insignificante, aunque termodinámicamente posible, el tamaño de equipo necesario para obtener cantidades razonables puede ser inconmensurable.

En cada caso, entonces, habrá que analizar cómo es la velocidad de la evolución y de qué manera aumentaría, para obtener un tamaño adecuado de equipo. En muchos casos es factible conseguir esto modificando la presión, temperatura, concentración, incorporando promotores, catalizadores, etc., es decir, modificar algún parámetro que cambie la velocidad.

La velocidad a la que transcurre un fenómeno se puede expresar como el resultado de dos efectos contrapuestos:

- 1- Un factor potencial necesario para que se verifique el fenómeno en cuestión, generalmente llamado "fuerza impulsora".
- 2- Un factor que se opone a la evolución, que controla el valor de la velocidad a la que tiende el equilibrio, dándole valores finitos, y que se conoce como "resistencia".

Los fenómenos de transporte hacen uso de este enunciado para estudiar los tres tipos de transportes ya explicitados, siendo éste justamente el punto de partida de la mayor sistematización. Esto significa que cualquiera de las propiedades a transferir, cantidad de movimiento, energía calorífica o materia, cumplirá este principio básico. Así, se puede identificar la fuerza impulsora para qué se verifique el transporte de:

Cantidad de movimiento → Diferencia de velocidades

Energía calorífica → Diferencia de temperaturas

Materia (difusión ord.) → Diferencia de concentración (de una especie)

Debe destacarse que el principio anterior rige para cualquier fenómeno que tiende al equilibrio, citando como ejemplo, la conducción eléctrica en un conductor, caída de una esfera sólida en un fluido como una reacción de esterificación, etc.

En el caso de la conducción eléctrica, la ley que lo rige es la conocida "ley de Ohm", que relaciona la intensidad de corriente (velocidad), la diferencia de potencial eléctrico o tensión (fuerza impulsora) y la resistencia del conductor (resistencia).

Por lo tanto, una expresión generalizada puede ser:

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{Fuerza Impulsora}}{\text{Resistencia}}$$

Un planteamiento más riguroso conduce a inquirir si la velocidad será constante en el tiempo.

Esta velocidad puede no depender del tiempo si el cociente entre la fuerza impulsora y la resistencia se mantiene constante. En general, observaremos un agotamiento de la fuerza impulsora con el tiempo, por lo que la velocidad (para una resistencia constante) tiende a disminuir.

Otro efecto es la distancia a recorrer para el transporte, cuanto mayor sea esta aumentará la resistencia. Es decir, antes que imaginar que a mayor fuerza impulsora mayor velocidad, es necesario tener en cuenta la variación de la fuerza impulsora con el recorrido, postulando la ecuación en forma de gradiente unidimensional.

$$U_{\text{local}} = - \frac{dF}{dR}$$

Donde:

- U_{local} es la velocidad en un instante y posición definida.
- dF es la variación de la fuerza impulsora de las inmediaciones.
- dR es la variación de resistencia localmente.

El signo negativo (–) se debe a que la fuerza impulsora disminuye con el recorrido, por lo tanto está direccionada en sentido contrario a la evolución.

Además, y usando la analogía de la ley de Ohm, la resistencia incluye un factor de proporcionalidad que depende del tipo de transporte a realizar y del medio, de la longitud del recorrido ya mencionado y del área de la sección transversal al transporte o velocidad.

Así, para la resistencia,

$$\text{Resistencia} = \frac{\text{Longitud}}{\text{Coeficiente} \times \text{Area}}$$

Por lo tanto, la velocidad local para un instante definido, en forma unidimensional puede expresarse de la siguiente manera:

$$U_{\text{local}} = - \delta A \frac{dF}{dL}$$

Siendo:

- δ el "coeficiente de transporte" del fenómeno.

- A el área transversal a la velocidad.
- dF/dL el "gradiente" de concentración de fuerza impulsora, la variación de la fuerza impulsora por unidad de volumen con el recorrido.

Una forma conveniente de presentar la anterior es la de definir una "Densidad de Flujo de Transporte", como la cantidad transportada por unidad de área de sección transversal y unidad de tiempo, o sea, el cociente de la velocidad y el área, de tal forma que:

$$\Psi_{\text{local}} = \frac{U_{\text{local}}}{A}$$
$$\Psi_{\text{local}} = -\delta \frac{dF}{dL}$$

Para:

- Ψ el símbolo de la densidad de flujo de transporte.

Como la transferencia puede realizarse en cualquier dirección del espacio, las ecuaciones unidimensionales anteriores se pueden generalizar,

$$U_{\text{local}} = -A \cdot \delta \cdot \nabla F$$
$$\Psi_{\text{local}} = -\delta \cdot \nabla F$$

Para:

- ∇F el gradiente de la concentración de fuerza impulsora.

Esta última es la ***Ecuación Generalizada del Transporte***, que permite interpretar cualquier fenómeno en función del gradiente de la concentración de fuerza impulsora y de un coeficiente de transporte correspondiente. Se observará que la dirección del gradiente es opuesto a la densidad de flujo, o en otras palabras, el transporte se verifica en el sentido de la máxima disminución de la concentración de fuerza impulsora.

En lo anterior se asume que el coeficiente de transporte es constante en el tiempo y que es independiente de la dirección. Si bien un gran número de fenómenos caen dentro de estas consideraciones, existen situaciones donde deberá tenerse en cuenta la variación del coeficiente de transporte con el tiempo y la posición.

Para el caso unidimensional, en la tabla siguiente se detallan las concentraciones, densidades de flujo y coeficientes de transporte, con su nomenclatura habitual, para el transporte de cantidad de movimiento, materia y energía calorífica.

Concentraciones, Densidades de flujo y Coeficientes de transporte

Transporte de la Propiedad				
Denominación	GENERAL	CANT. MOV.	ENERGÍA	MATERIA
CONCENTRACION DE LA PROPIEDAD	F (Prop/L ³)	ρv_i (ML/L ³)	$\rho \hat{C}_p T$ (E/L ³)	C_A (mol/L ³)
DENSIDAD DE FLUJO	Ψ (Prop/L ² θ)	τ (F/L ²)	q_i (E/L ² θ)	J_{Ai} (mol/L ² θ)
COEFICIENTE DE TRANSPORTE	δ (L ² /θ)	ν (L ² /θ)	α (L ² /θ)	D_{AB} (L ² /θ)
ECUACIÓN				
GENERAL (unidimensional)	$\Psi_{\text{local}} = -\delta \frac{dF}{dL} \quad \tau_{ij} = -\nu \frac{d\rho v_i}{dx_j} \quad q_i = -\alpha \frac{d\rho C_p T}{dx_j} \quad J_{Ai} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx_j}$			

En todos los casos los subíndices i y j indican alguna dirección en el espacio.

1.2. RÉGIMENES DE TRANSPORTE

Hemos visto que un sistema abandonado a sí mismo evolucionará con una velocidad que dependerá de la diferencia de concentraciones de fuerza impulsora y de la resistencia que se opone.

Por lo tanto, existirá un gradiente de concentraciones a lo largo del recorrido. Este gradiente puede ser constante o no, y además, puede variar con el instante considerado. Es conveniente entonces definir cómo se comporta la concentración de fuerza impulsora en un punto fijo en el espacio con respecto al tiempo.

1– Estado Estacionario: Cuando la concentración de fuerza impulsora permanece constante a lo largo del tiempo para cada punto, el sistema evoluciona en régimen o estado estacionario. Así, la densidad de flujo es también constante en el tiempo para cada punto. No debe confundirse el estado estacionario con el equilibrio, en el primer caso el sistema evoluciona en forma constante. En general, los sistemas continuos son estacionarios, así si en un conducto circula agua con caudal constante, decimos que el flujo es estacionario, en régimen permanente, mientras el caudal no varía,

2 – Estado Transitorio: Cuando, por el contrario, en cada punto hay una modificación de la concentración con el tiempo el sistema evoluciona, en régimen transitorio o estado no estacionario, en general, un sistema abandonado a sí mismo evoluciona en régimen transitorio, por ejemplo, al disolver azúcar en agua la velocidad de disolución será decreciente hasta que en todo el volumen se alcance una concentración homogénea.

1.3. MECANISMOS DE TRANSPORTE

Cuando se transfiere cantidad de movimiento, energía calorífica o materia por difusión, de acuerdo al comportamiento molecular del sistema se puede identificar dos formas principales para lograr el transporte.

1– Transporte Molecular: Como cada molécula lleva asociada una cierta masa, energía y cantidad de movimiento, el movimiento individual de ellas regirá este mecanismo, conocido también como propagación.

Su análisis se puede llevar a cabo por la teoría cinética para gases y líquidos y de la física del estado sólido para estos,

2– Transporte Turbulento: En ciertas y determinadas condiciones se origina un movimiento errático de conjuntos de moléculas que transportan la masa, cantidad de movimiento o la energía. Estas agrupaciones pueden ser observables a simple vista como torbellinos o remolinos, de aquí que se denomine un fenómeno macroscópico. Pero además, estas agrupaciones se están formando y desapareciendo continuamente, en forma aleatoria, sin poder predecir exactamente su comportamiento por una teoría matemática convencional.

En el transporte turbulento se combina la teoría con la evidencia experimental, ocurriendo en el estado fluido.

Ambos mecanismos se presentan en la naturaleza, en ciertos casos a la vez. En ocasiones la propagación es el único mecanismo y el tratamiento analítico puro es posible. Como regla general, en el mecanismo turbulento se consiguen mayores velocidades de transporte que en el molecular.

Por ejemplo, cuando se disuelve un sólido soluble en un solvente líquido, si la disolución se realiza sin acción externa, el mecanismo será de una difusión molecular. Pero si aplicamos una acción externa, tal como un agitador mecánico, la energía suministrada a la mezcla se utiliza para poner en íntimo contacto al sólido en el seno del fluido, suspendiéndolo, aumentando el área de contacto por la turbulencia o remolino formado y llevando a efectos las disoluciones a velocidad mayor que en el caso anterior.

1.4. INTERACCIÓN MOLECULAR

La mayor parte de las propiedades fisicoquímicas de la materia se deben a las fuerzas intermoleculares, así los gases condensan en líquidos sugiere que existen fuerzas atractivas a grandes distancias, pero siendo los líquidos muy poco compresibles indica que habrá fuerzas repulsivas a pequeñas distancias entre moléculas.

Puede definirse una energía potencial de interacción como la relación entre la fuerza de interacción y la distancia entre centros de las moléculas, siendo r la distancia molecular.

$$F(r) = - \frac{d\phi_r}{dr}$$

Es conveniente dividir el potencial intermolecular en dos términos, uno negativo que corresponde a la atracción y otro positivo para la repulsión. El primero disminuye moderadamente con la distancia y el repulsivo rápidamente.

No hay ningún método directo para medir las fuerzas intermoleculares, sino que se dispone de la medida de alguna propiedad macroscópicamente observable que dependa funcionalmente de las fuerzas intermoleculares. A partir de esta medida se supone una expresión matemática del potencial y se determinan los parámetros por comparación del resultado obtenido con la medida experimental de la propiedad.

Clasificación de las Fuerzas:

Una discusión cualitativa permite clasificar las fuerzas intermoleculares, arbitrariamente, en fuerzas de corto y largo alcance.

1 – Las Fuerzas de Corto Alcance, se llaman también fuerzas de valencia o fuerzas químicas, se deben al solapamiento de las nubes electrónicas cuando las moléculas están muy próximas, siendo positivas y de repulsión,

2 – Las Fuerzas de Largo Alcance, aparecen cuando las moléculas están a distancia suficiente para que no haya solapamiento de las nubes electrónicas, son atractivas y negativas, de naturaleza electrolito, y a su vez se dividen en tres tipos:

- Electrostáticas: La energía coulombiana asociada a momentos dipolares y superiores, que caracterizan la carga molecular.
- Inducción: Polarización de moléculas neutras por otra polar.
- Dispersión: formación de dipolos instantáneos, de naturaleza cuántica, como perturbaciones electrónicas semejantes a la dispersión de la luz.

1.5. MODELOS DE POTENCIAL

Como no se puede obtener teóricamente una expresión analítica de la energía potencial, debe recurrirse a modelos empíricos con más o menos parámetros, de manera de incorporar la máxima información teórica posible en la forma menos complicada y de la forma más general.

Las propiedades que se usan para probar un modelo de potencial son; propiedades de equilibrio en gases, propiedades de transporte, propiedades cristalinas en el cero absoluto, haces moleculares, métodos espectrográficos.

Un modelo es un esquema de la realidad compleja en que ocurren los fenómenos que son objeto de estudio a fin de esclarecer las condiciones de su ocurrencia mediante un análisis matemático.

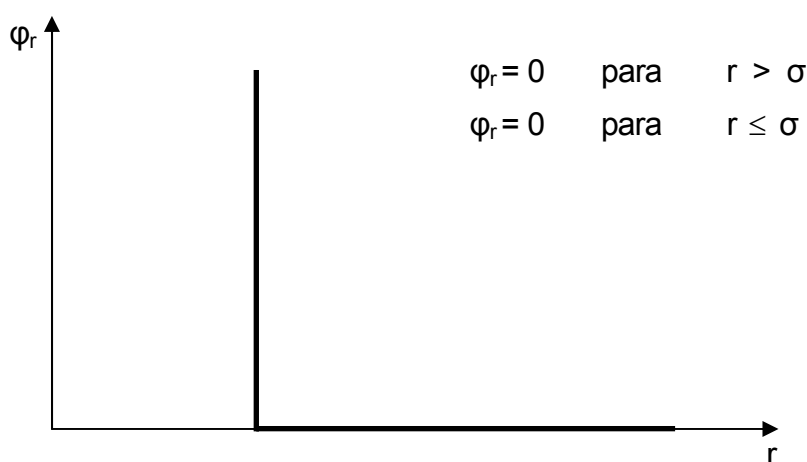
A continuación se describen algunos modelos aplicados al estudio de las fuerzas intermoleculares.

1.5.1 MODELO DE LA ESFERA RÍGIDA

Se basa en la característica molecular del tamaño molecular, que aplica la primitiva teoría cinética.

Es un modelo poco realista pero matemáticamente sencillo de tratar, según este concepto, dos moléculas no interaccionan entre sí hasta que chocan, en cuyo caso se repelen con fuerza infinita.

El potencial está representado en la figura siguiente, siendo C el diámetro de la molécula esférica.



El modelo de la esfera rígida tuvo éxito en la teoría cinética de los gases, pero no en la ecuación de estado.

La razón es que muchas propiedades de transporte dependen sólo de que haya colisiones y no de la naturaleza de las mismas, es decir, de que las fuerzas sean de tipo atractivo o repulsivo es de segunda importancia para algunas propiedades.

No obstante, para los coeficientes del virial dicha alternativa es de fundamental importancia porque el signo depende del tipo de fuerza.

Para esferas rígidas se puede hacer una aplicación directa de la teoría cinética para estudiar las velocidades y densidad de flujo de transporte de cantidad de movimiento, energía y materia, de un gas constituido por moléculas iguales y que transportan la propiedad por propagación.

Este análisis, altamente simplificado, permitirá observar que para ese mecanismo molecular las velocidades y densidad de flujo son independientes del tipo de propiedad transportada. En los casos reales, por cierto, existe un margen de error ya que intervienen otros parámetros que influyen a las velocidades.

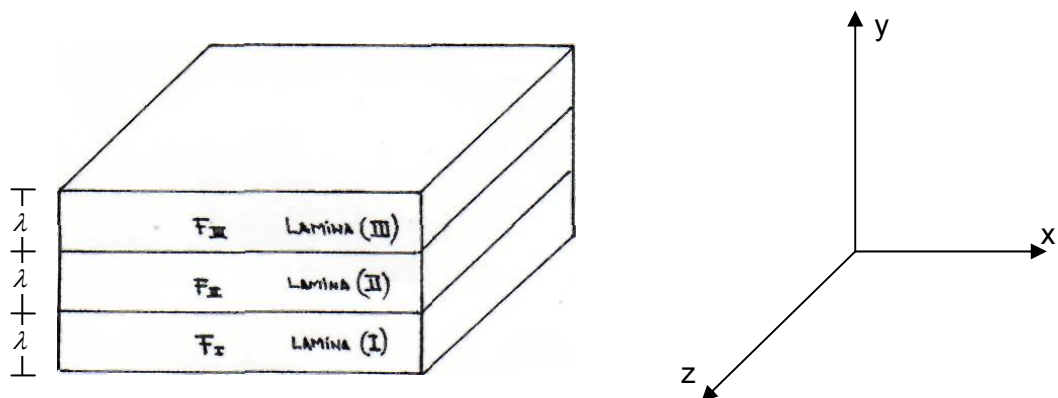
1.5.2. MECANISMO CINÉTICO DEL TRANSPORTE MOLECULAR

Como se vio, el mecanismo del transporte molecular de una propiedad depende del movimiento individual de las moléculas, que llevan asociadas una cierta cantidad de masa, energía y cantidad de movimiento. Partiendo de un modelo muy simplificado de gas ideal, se puede postular que:

- a) El gas está constituido por moléculas esféricas iguales en masa y tamaño.
- b) No existen fuerzas intermoleculares de atracción o repulsión.
- c) El volumen de las moléculas es despreciable comparado con el volumen de los espacios intermoleculares (postulado de medio continuo).
- d) Los choques entre moléculas son perfectamente elásticos.
- e) Cada molécula tiene una velocidad media ($\bar{u}$) en dirección errática, pero cuyo valor absoluto es constante a temperatura constante.
- f) Cada molécula se mueve una distancia definida e igual entre choques (λ), llamada trayectoria o recorrido libre medio.
- g) El tiempo que transcurre entre dos choques (θ) se obtiene del cociente entre $\lambda / \bar{u}$
- h) El número de moléculas es lo suficientemente grande para usar valores medios estadísticos de sus propiedades, que describen al conjunto de moléculas.

De acuerdo a los postulados anteriores vamos a suponer un volumen gaseoso, representado en la figura, dividido por tres planos que se encuentran a la distancia libre media (λ). Cada uno de estos planos se considera que está dividiendo en dos partes iguales a una lámina, cuyo espesor es también λ .

Dentro de cada una de las láminas el gas tiene propiedades uniformes, pero dichas propiedades varían de lámina a lámina.

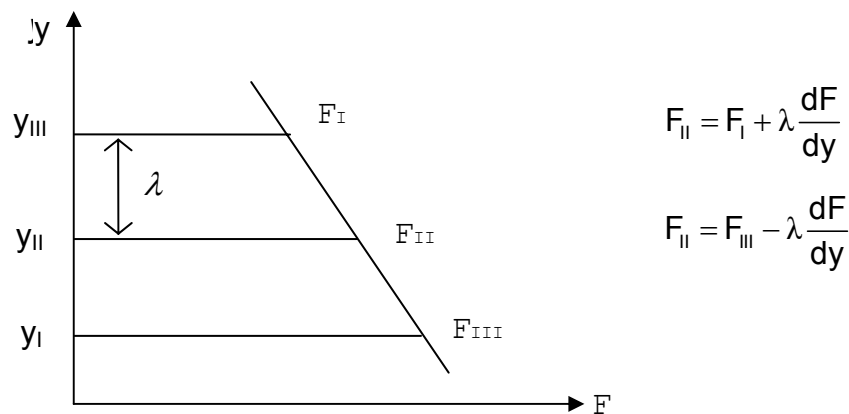


Definiremos como concentración de la propiedad (F) a la cantidad de propiedad que se encuentra en la unidad de volumen, y es evidente que la misma será constante en el interior de cada lámina, pero variará entre las distintas regiones. Como en cada lámina la concentración de la propiedad es uniforme, tomaremos como referencia a cada uno de los planos de las

láminas (que tienen igual concentración) y estudiaremos el fenómeno como el transporte de la propiedad de plano a plano.

Especificamos que la concentración disminuye al aumentar el valor de la abscisa y permanece constante en las otras dos direcciones del espacio.

Asimismo, fijamos que la variación de concentración, entre los planos es uniforme, es decir, que el sistema se encuentra en estado estacionario de forma que en una representación cartesiana de concentración-abscisas la variación de concentración se representa por una recta de pendiente negativa, como muestra la figura.



El gradiente de concentración: será la variación de concentración según el eje -y-, y como se observa, será negativo en la dirección de y positiva. Por lo tanto, debe existir un transporte de la propiedad de la zona de alta concentración a la de baja, eligiendo justamente la concentración de la propiedad, la fuerza impulsora del transporte.

Tomando el plano II como referencia, vemos que existirá un transporte de la propiedad desde la zona de alta concentración por aquella molécula que tienen una componente velocidad $\bar{u}$ en la dirección +y. De igual forma y como el contenido total de moléculas no puede variar; debe atravesar este plano el mismo número de moléculas provenientes de la zona de baja concentración, que se mueven en el sentido de -y y que llevan asociadas una concentración de propiedad menor.

Definiendo como Densidad de Flujo a la velocidad de transporte de propiedad por unidad de área transversal en la dirección y sentido del transporte, y dimensionalmente será (Cantidad de Propiedad) / Tiempo Área.

Teniendo en cuenta que existen las 3 direcciones del espacio con dos sentidos cada una, podemos concluir que 1/6 del total de moléculas se mueven en sentido +y y otro 1/6 en sentido -y.

Por lo tanto, de la definición de concentración de propiedad y densidad de flujo (ψ) se puede escribir:

$$\psi_y = \frac{\text{Cantidad de propiedad}}{\text{Area x Tiempo}} = \frac{\lambda \Delta x \Delta z F}{\Delta x \Delta z \theta} = \lambda \frac{F}{\theta} = \bar{u} F$$

$$\psi_{I \rightarrow II \rightarrow III} = \frac{1}{6} \bar{u} F_I$$

$$\psi_{III \rightarrow II \rightarrow I} = \frac{1}{6} \bar{u} F_{III}$$

La densidad de flujo NETA: Será la diferencia entre las anteriores, y representa el transporte neto que se realiza. En destacable observar que, si las concentraciones de propiedad hubieran sido iguales en los planos, las densidades de flujo serían iguales en valor absoluto y la densidad de flujo neta sería nula, o lo que es lo mismo, no existiría transporte de la propiedad (estado de equilibrio).

$$\psi_{NETO_y} = \psi_{I \rightarrow II \rightarrow III} - \psi_{III \rightarrow II \rightarrow I}$$

$$\psi_{NETO_y} = \frac{1}{6} \bar{u} [F_I - F_{III}]$$

$$\psi_{NETO_y} = \frac{1}{6} \bar{u} \left[\left(F_{II} - \lambda \frac{dF}{dy} \right) - \left(F_{II} + \lambda \frac{dF}{dy} \right) \right]$$

$$\psi_{NETO_y} = \frac{1}{6} \bar{u} \left[-2\lambda \frac{dF}{dy} \right]$$

Operando se obtiene,

$$\psi_{NETO_y} = -\frac{1}{3} \bar{u} \lambda \frac{dF}{dy}$$

Vemos que la densidad de flujo neta se realiza a lo largo del gradiente negativo de concentraciones de fuerza impulsora, y que en este modelo simple basado en esferas rígidas, depende de la velocidad media molecular y del recorrido libre medio.

También se puede escribir,

$$\psi_{NETO_y} = -\delta \frac{dF}{dy} \quad \text{Densidad neta de flujo (unidimensional)}$$

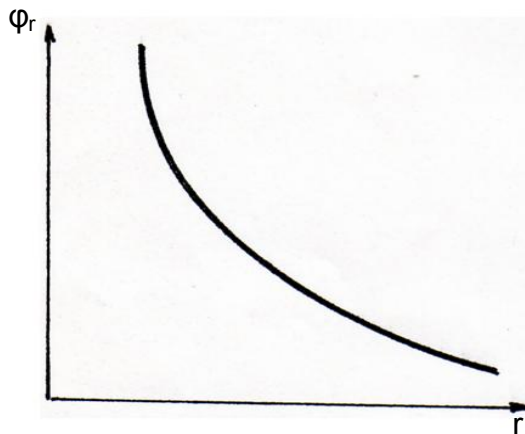
siendo δ (Coeficiente de transporte) = $\frac{1}{3} \bar{u} \lambda$

En la teoría de la esfera rígida se puede hacer abstracción de la propiedad que se transporta, y por lo tanto, los coeficientes de transporte deberían ser iguales. Para gases reales, lo anterior no se cumple exactamente, pero permite dar una idea del grado en que se aparta de la idealidad.

1.5.3. MODELO DE LA ESFERA BLANDA

Una modificación de la anterior es el de centro puntual de repulsión o de esfera blanda. Este tipo considera solamente el potencial de repulsión, que puede representarse por una potencia inversa o por una exponencial, y donde las constantes empleadas no tienen significado físico.

La figura representa al modelo descrito.



Potencia Inversa:

$$\varphi_r = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad \text{para } n > 3$$

Repulsión Exponencial:

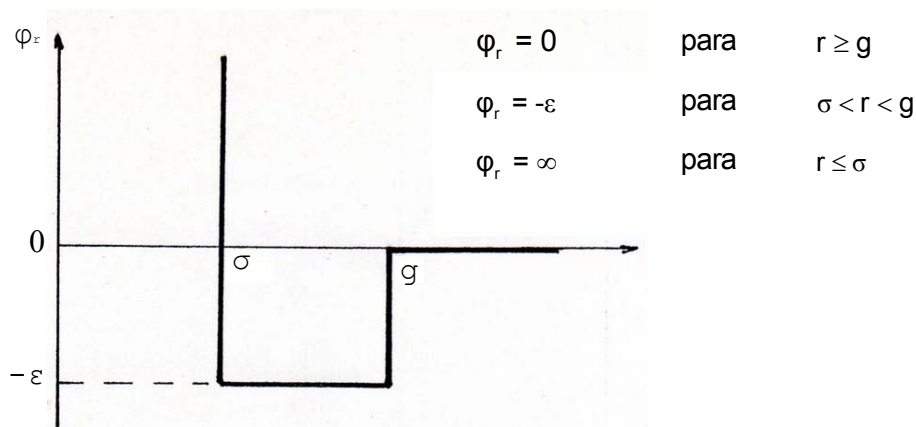
$$\varphi_r = \varepsilon e^{(r/\sigma)}$$

1.5.4. MODELO DE FOSO RECTANGULAR

Es el modelo más simple que tiene en cuenta fuerzas atractivas y repulsivas, como se representa en la figura siguiente.

Consiste en una esfera repulsiva, de diámetro (σ) rodeada de un foso atractivo de profundidad (ε) y que se extiende entre el diámetro σ y la distancia g .

A partir de este se pueden postular modelos algo más realistas que eviten el escalón o salto abrupto del potencial. Entre esos se pueden mencionar el de "Foso Triangular", "Foso Trapezoidal", "Atracción Potencial", etc., que se describen en las obras especializadas.



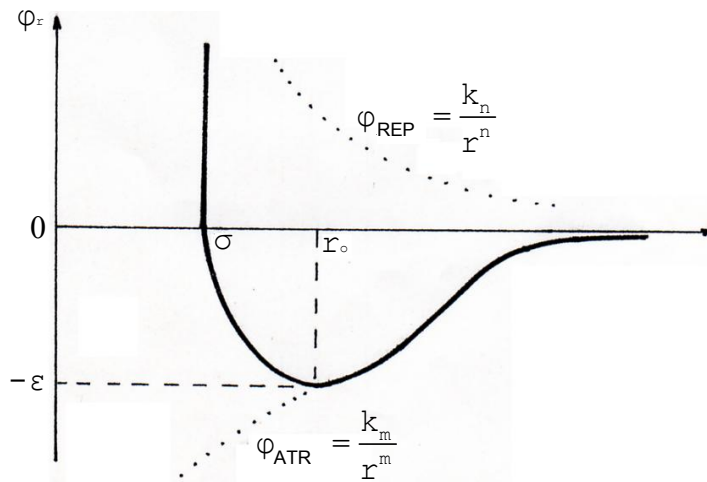
1.5.5. POTENCIAL BIRRECIPROCO

Este modelo consta de dos términos, uno atractivo y otro repulsivo, que se representan por potencias inversas de la distancia. Su forma general es:

$$\phi_r = \frac{K_n}{r^n} - \frac{K_m}{r^m}$$

donde K_n y K_m son constantes. Para justificar el hecho de atracciones a grandes distancias y repulsiones a pequeñas, se debe cumplir que $n > m > 3$.

En la figura se representa este modelo, las curvas punteadas representan las componentes repulsivas y atractivas, y la línea llena es la resultante de ambas, también conocido como Potencial de Mie.



En lugar de los parámetros arbitrarios se usan otros con significado físico, tales como (ε) que es la ordenada del mínimo de la curva de energía potencial y (σ) es el diámetro de colisión a, ordenada nula.

Teniendo en cuenta que en el mínimo de la curva se cumple,

$$\frac{d\phi_r}{dr} = 0$$

y además, para r igual a (σ) , debe ser, $\phi_r = 0$ la ecuación quedará,

$$\phi_r = \frac{n\varepsilon}{(n-m)} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right]$$

Haciendo n igual a 6 y m igual a 12 se encuentra que el potencial está representado en forma bastante aceptable, conociéndose como Potencial de Lennard-Jones, y que pone de manifiesto la débil atracción a gran separación proporcional al exponente -6 y fuerte repulsión a pequeña distancia proporcional al exponente -12.

$$\phi_r = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Como se conocen el diámetro de colisión de muchas sustancias y su energía mínima de interacción, es posible calcular el potencial de Lennard-Jones. Se ha postulado una teoría en la que el coeficiente de transporte es función de los parámetros anteriores y de la temperatura, conocida como teoría de Chapman-Enskog, bajo la forma de una función decreciente que se llama "Integral de Colisión", que se ha tabulado para diversos valores de la energía mínima – temperatura.

De esta forma se concluye que el coeficiente de transporte no es una función simple de la velocidad y trayectoria libre media como en la teoría cinética, sino que depende en forma más complicada de la temperatura, es decir,

$$\delta = \text{función } (u, \lambda, 1/\Omega)$$

donde (Ω) es la integral de colisión y,

$$\Omega = \text{función decreciente } (K T / \Omega)$$

Siendo,

- K la constante de Boltzmann
- T la temperatura absoluta.

El uso del potencial birrecíproco para la predicción de los coeficientes de transporte conduce a resultados más aproximados a los experimentales para bajas presiones.

En rigor, todas las teorías con un desarrollo matemático relativamente sencillo postulan moléculas monoatómicas para los gases. Como en general los gases son poliatómicos, cabe esperar una discrepancia creciente a medida que aumenta la complejidad molecular.

Para los líquidos, el estado de las teorías es menos satisfactorio, y en la mayoría de los casos es mejor basarse en datos experimentales.

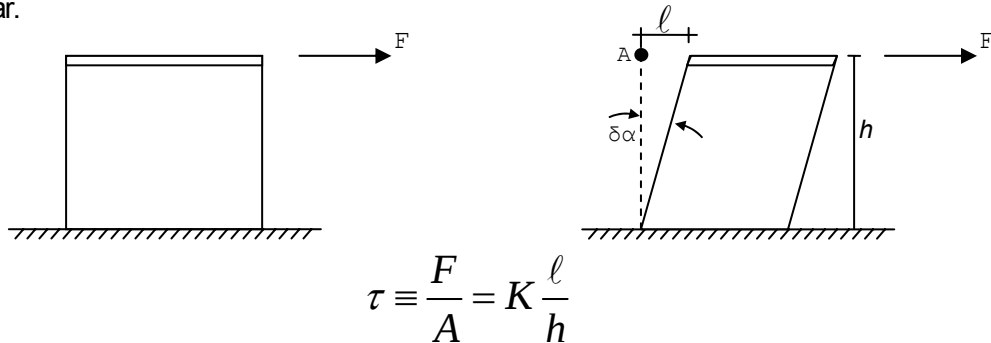
El tema de la predicción de los coeficientes de transporte es de la mayor importancia para obtener resultados confiables de las densidades de flujo de transporte de una propiedad.

1.A. TRANSPORTE VISCOZO DE CANTIDAD DE MOVIMIENTO

Definición de Fluido:

La materia se clasifica según las formas físicas que se presenta, que se conocen como estados de agregación o gases, y que son la sólida, líquida y gaseosa. Los fluidos comprenden estas dos últimas.

En un sólido, al aplicar un esfuerzo tangencial cortante se origina una deformación que es proporcional a la fuerza aplicada. Luego, la magnitud del esfuerzo cortante depende de la magnitud de la deformación angular.



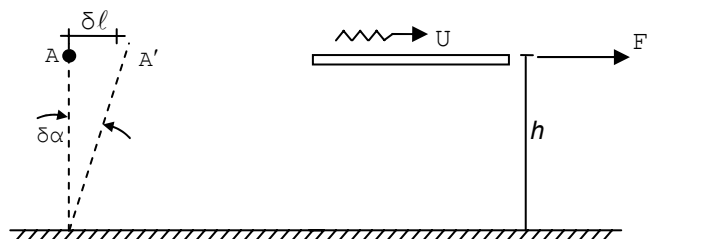
Para $\delta\alpha$ pequeño $\rightarrow \ell = h \delta\alpha$ y,

$$\tau = K\delta\alpha$$

Ecuación de Hooke

Un fluido se deformará continuamente bajo esfuerzos tangenciales cortantes, no importa lo pequeños que sean. La magnitud de este esfuerzo depende de la rapidez de la deformación angular.

En otras palabras, un fluido no resiste una distorsión, al intentar variar la forma de una masa de fluido se produce un deslizamiento de una capa del mismo sobre otra hasta alcanzar una nueva forma. Durante esta variación se producen esfuerzos cortantes hasta alcanzar una forma final en que desaparecen todos los esfuerzos de Cizalla. Por lo tanto, un fluido en equilibrio (reposo) no está sometido a esfuerzos cortantes.



$$U \equiv \frac{\delta l}{\delta \theta} \alpha \frac{hF}{A}$$

y

$$\delta l \equiv h\delta\alpha = U\delta\theta$$

$$\tau \equiv \frac{F}{A} \alpha \frac{U}{h} \equiv \frac{\delta\alpha}{\delta\theta}$$

Deformación Angular

No todos los fluidos muestran esta relación directa entre esfuerzo y rapidez de deformación. Cuando es directamente proporcional se llaman Fluidos Newtonianos, y existe una analogía entre el comportamiento de estos con los sólidos que cumplen la Ley de Hooke.

Otros fluidos, por el contrario, presentan una proporcionalidad variable entre el esfuerzo y la velocidad de deformación, y se agrupan bajo la denominación general de Fluidos No-Newtonianos.

Como se verá, ciertos fluidos resisten pequeños esfuerzos tangenciales sin deformarse.

Bajo el punto de vista de la influencia de la presión-temperatura en la densidad, los fluidos se clasifican en incompresibles y compresibles.

Estos términos son relativos al cambio en aquellas magnitudes, pero, para cambios moderados se considera que un líquido es no-compresible, mientras que los gases serán compresibles.

Todos los Fluidos están compuestos por moléculas discretamente espaciadas y en continuo movimiento. En todas las definiciones que siguen esta estructura molecular será ignorada y el fluido será considerado como un MEDIO CONTINUO. Esto significa que todas las dimensiones en el espacio de fluido son grandes, comparadas con el espacio molecular, aun en el caso de suponer nulas las distancias del fluido a una pared sólida fronteriza. Esto también significa que todas las propiedades del fluido, tales como densidad y viscosidad serán continuas, de punto a punto, a través de la región donde está el fluido.

Por último, un comportamiento importante de los fluidos viscosos es la condición de no-deslizamiento de las fronteras rígidas. Experimentalmente se observa que los fluidos reales tienden a adherirse a las fronteras, dando una velocidad cero con respecto a ellas, condición que debe ser siempre satisfecha. Por lo tanto, cuando un fluido circula sobre una frontera sólida habrá una zona de la corriente en que la velocidad se eleva gradualmente desde el valor cero, originando perfiles de velocidad.

Movimiento de fluidos:

La constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación recibe el nombre de viscosidad. Si en una corriente fluida los gradientes de velocidad son pequeños, el efecto de la viscosidad es pequeño y el comportamiento se llama no-viscoso o ideal. La teoría de los fluidos no viscosos o ideales es de gran importancia en ingeniería aeronáutica y se presta a un riguroso tratamiento matemático.

Sin embargo, en el campo de la ingeniería química la teoría de los fluidos ideales es muy limitada, y especialmente en la circulación por tubos y canales o cualquier elemento limitado por sólidos, por lo que se debe estudiar el comportamiento de fluidos reales.

Para situar un punto de una corriente tomaremos las coordenadas espaciales (x, y, z) y definiremos:

1- Régimen Estacionario o Permanente: las componentes de velocidades del fluido en el punto de coordenadas (x, y, z) no varían con el tiempo. Por lo tanto, la trayectoria de una partícula no varía con el tiempo y las componentes de velocidad son funciones de la posición.

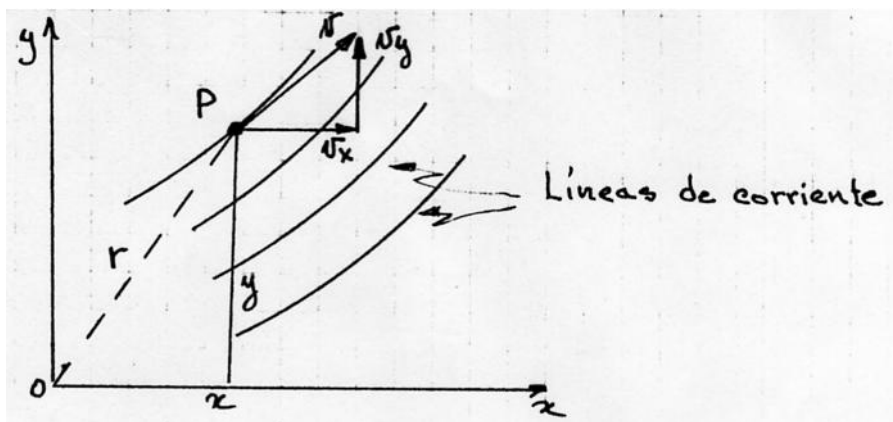
$$v = f(x, y, z)$$

2- Régimen no estacionario o transitorio: las componentes de velocidad en un punto varían con el tiempo, luego las trayectorias varían temporalmente.

$$v = f(x, y, z, \theta)$$

Para el caso de Estado Estacionario se representan líneas dibujadas de forma que su dirección coincide con la de los vectores velocidad en cualquier punto, que se llaman líneas de corriente. Ninguna partícula de fluido puede cruzar una línea de corriente, ya que estas representan la trayectoria de las partículas de fluido.

Cuando estamos en Régimen Transitorio, el conjunto de las líneas de corriente representa una fotografía instantánea del fluido en movimiento.



Flujo Potencial:

Cuando tomemos un flujo de un fluido no compresible, y sin esfuerzos cortantes, decimos que estamos en presencia de un flujo potencial. Las dos características principales de estos fluidos son:

I- No puede haber circulaciones ni torbellinos en la corriente y se conoce también como flujo irrotacional.

II- No hay fricción, por lo que no se disipa energía mecánica en calor.

Capa limite:

Del concepto de flujo potencial y de la condición de no-deslizamiento en las superficies sólidas, se establece que las fuerzas de cizalla o corte existen en las inmediaciones de una pared. Esta zona se llama capa limite hidrodinámica, pero en otras (flujo en tuberías) las capas limite llena de todo el conducto y no hay flujo potencial.

Flujo laminar y turbulento:

A velocidades bajas, el movimiento de un fluido se realiza sin mezcla lateral, deslizándose las capas contiguas de fluido unas sobre otras y no existiendo corrientes transversales. Este tipo de circulación se llama régimen laminar.

A velocidades superiores aparece la turbulencia, formándose torbellinos y dando lugar a mezcla lateral y llamándose flujo turbulento.

1.A.1. LEY DE NEWTON DE LA VISCOSIDAD

Consideramos un fluido contenido entre dos grandes láminas planas y paralelas, de área A, que se encuentran separadas por una distancia muy pequeña Y.

Inicialmente el sistema está en reposo, pero en un instante dado la lámina inferior se pone en movimiento en la dirección del eje x, con una velocidad constante V.

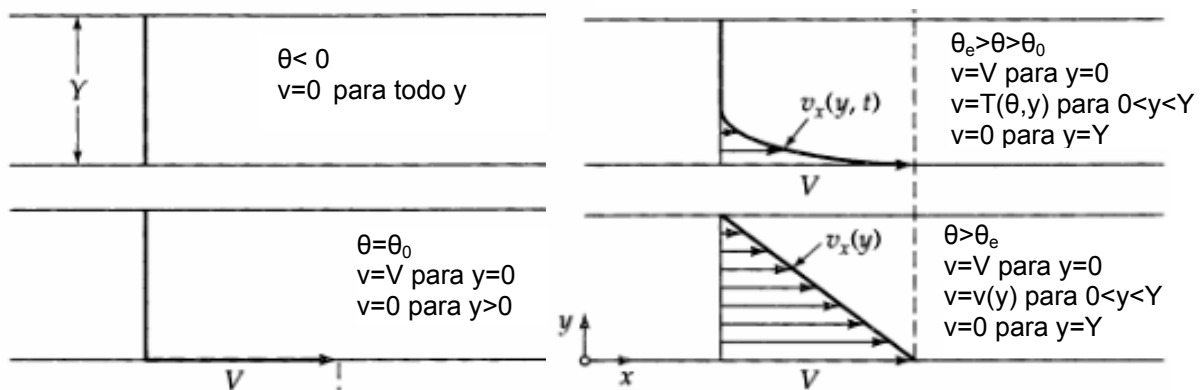
Por la condición de no-deslizamiento, la capa de fluido adherido a cada lámina permanece en reposo relativo a cada superficie, y el fluido gana cantidad de movimiento estableciendo un perfil de velocidades en régimen estacionario.

Cuando se alcanza el estado estacionario de movimiento, se necesita aplicar una fuerza constante F para mantener el movimiento de la superficie inferior, de acuerdo a:

$$\frac{F_x}{A} \propto \frac{U}{Y}$$

$$\frac{F_x}{A} = \mu \frac{U}{Y} \quad \text{o} \quad \frac{F_x}{A} = -\mu \frac{(0 - U)}{(Y - 0)}$$

Esto significa que la fuerza por unidad de área es proporcional a la disminución de la distancia con la distancia Y, siendo la constante de proporcionalidad la viscosidad del fluido (μ).



La relación entre F y A es el esfuerzo cortado, que se ejerce en la dirección x sobre la superficie de un fluido situado a una distancia y, por el fluido existente en una región donde y es menor.

De igual forma, la relación entre v e Y es la variación de la velocidad en la dirección x con la ordenada y, siendo el gradiente de velocidad.

$$\tau_{yx} \equiv \frac{F_x}{A}$$

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy}$$

Ley de Newton de la Viscosidad

La ecuación anterior es la “*Ley de Newton de la viscosidad*”, establece que la fuerza de cizalla por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local, y los fluidos que la cumplen se denominan “*newtonianos*”. Como vimos, los gases y la mayor parte de los líquidos de composición sencilla se comportan de acuerdo a esta ecuación.

Interpretando el fenómeno como un transporte de cantidad de movimiento, notamos que en las inmediaciones de la superficie móvil inferior, el fluido adquiere una determinada cantidad de movimiento en la dirección x. Este fluido comunica parte de su cantidad de movimiento a la capa adyacente, manteniendo la velocidad en x. Es decir, tiene lugar una transmisión de cantidad de movimiento (según x) a través del fluido en la dirección y.

Por lo tanto, en la ley de Newton, el esfuerzo cortante (τ_{yx}) es la densidad de flujo viscoso de cantidad de movimiento, según x, en la dirección y.

La “*densidad de flujo de cantidad de movimiento*” significa la cantidad de movimiento que se transporta por unidad de área transversal y por unidad de tiempo y dimensionalmente equivale a una fuerza por unidad de área.

Como se aprecia, la densidad de flujo de cantidad de movimiento sigue la dirección de un gradiente negativo de velocidades, o lo que es lo mismo, sigue la dirección de las velocidades decrecientes. Esto concuerda con lo estipulado en la ecuación:

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{Fuerza Impulsora}}{\text{Resistencia}}$$

En este caso, la “*fuerza impulsora*” de la ecuación sería el gradiente de velocidades y la “*resistencia*” estaría representada por la inversa del coeficiente de viscosidad.

Unidades:

En la siguiente tabla podemos apreciar las distintas dimensiones y unidades de las magnitudes enunciadas.

Magnitud	Dimensiones	Sistema de unidades		
		C.G.S	M.K.S	Ingenieril
τ	(F/A) ó (M/L θ^2)	dina/cm ²	newton/m ²	kgf/m ²
μ	(F θ /L ²) ó (M/L θ)	g/cm seg	kg/m seg	kgf seg/m ²
v	(L ² / θ)	cm ² /seg	m ² /seg	m ² /seg

La viscosidad cinemática (ν) es el cociente entre la viscosidad y la densidad, y constituye uno de los elementos de transporte conocido como difusibilidad de cantidad de movimiento.

La unidad C.G.S de la viscosidad absoluta recibe el nombre de “poise” y como es una unidad demasiado grande, comúnmente se utiliza un submúltiplo cien veces más chico, llamado centipoise ($1\text{ctp}=0,01\text{p}$).

En la tabla siguiente se presentan algunas viscosidades de fluidos, en la cual se observan las amplias diferencias existentes entre distintos fluidos.

VISCOSIDADES DE ALGUNOS FLUIDOS (en ctp., a 1atm, 20°C)	
Aire	0,02
Éter	0,2
Agua	1,0
Kerosén	10,0
Aceite SAE 10	100,0
Glicerina	1000,0
Jarabe de Maíz	10000,0 (aprox)
Melazas	100000,0 (aprox)
Glucosa p/dulco	$1,0 \times 10^6$ (aprox)

En la bibliografía se pueden encontrar datos de viscosidad para un gran número de sustancias.

Los gases, a baja densidad, presentan un aumento de viscosidad con la temperatura debido a que la cantidad de movimiento se transporta por las moléculas que se desplazan libremente, ya que deben recorrer una gran distancia entre colisiones.

Para los líquidos la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura, el mecanismo de transporte de cantidad de movimiento se debe al choque efectivo de las moléculas, recorriendo estas una distancia muy corta entre colisiones.

1.A.2. FLUIDOS NO-NEWTONIANOS

Existen ciertos materiales que no cumplen con la ley de Newton de la viscosidad, que se conocen como fluidos no-newtonianos. Es decir, que hay un gran número de sustancias donde la representación del esfuerzo en función del gradiente de velocidad (negativo) no da una recta que pasa por el origen de coordenadas.

La REOLOGÍA, definida como “ciencia del flujo y la deformación” estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, asfaltos y materiales cristalinos. Esta ciencia

estudia por lo tanto, desde los fluidos newtonianos hasta la elasticidad de Hooke e incluye el estudio de fluidos no-newtonianos.

En forma semejante a la ley de Newton se puede establecer una ecuación generalizada;

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy}$$

en la que (η) es el parámetro de viscosidad, que se puede expresar alternativamente en función del gradiente de velocidad o del esfuerzo.

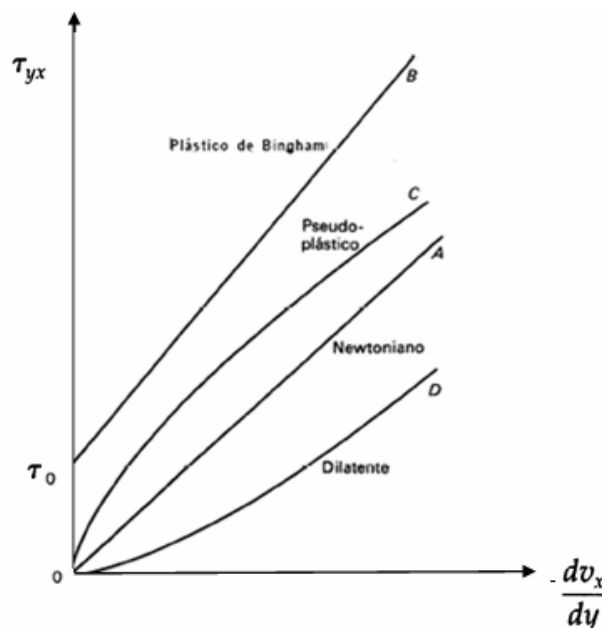
Un fluido se denomina pseudoplástico cuando el parámetro (η) disminuye al aumentar el gradiente (negativo). Se llama dilatante cuando el parámetro (η) aumenta al crecer el gradiente (negativo). Cuando el parámetro es independiente del gradiente, el fluido es newtoniano y el parámetro es la viscosidad absoluta.

Para el Estado Estacionario existen un cierto número de ecuaciones empíricas que tratan de explicar el comportamiento de un fluido:

1- Modelo de Bingham: Establece que toda sustancia permanece rígida mientras el esfuerzo cortante no sea mayor de un cierto valor (τ_0), a partir del cual se comporta como newtoniano. Es un modelo que cumplen algunas pastas y suspensiones, tal como la asbestina (SiO_3Mg) en aceite, los quesos frescos. Los que así se comportan se llaman plásticos de Bingham.

$$\begin{aligned} \text{Para } |\tau_{yx}| > \tau_0 \quad \tau_{yx} &= -\mu_0 \frac{dv_x}{dy} \pm \tau_0 \\ \text{Para } |\tau_{yx}| \leq \tau_0 \quad \frac{dv_x}{dy} &= 0 \end{aligned}$$

La figura muestra el comportamiento reológico de los distintos modelos.



2- Modelo de Ostwald-de Waele: Este consta de dos parámetros, que son empíricos, m y n .

$$\tau_{yx} = -m \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy}$$

Se conoce también como Ley de la Potencia, y de acuerdo a los valores adoptados por n se distinguen tres tipos de comportamiento:

- i) Si n es igual a la unidad, la expresión anterior se transforma en la ecuación de la Ley de Newton, siendo en ese caso m igual al coeficiente de viscosidad (μ).
- ii) Si n es mayor que la unidad el fluido es dilatante, esto es, el parámetro de viscosidad (η) aumenta al crecer el gradiente de velocidad. Algunos de estos fluidos son sustancias acuosas, tales como las de almidón, el silicato de potasio y de goma arábica.
- iii) Si n es menor que la unidad el fluido es pseudoplástico, siendo esta quizás la que incluya mayor número de fluidos no-newtonianos, tales como suspensiones de grandes polímeros, de pulpa de papel, la mayonesa, arcilla.

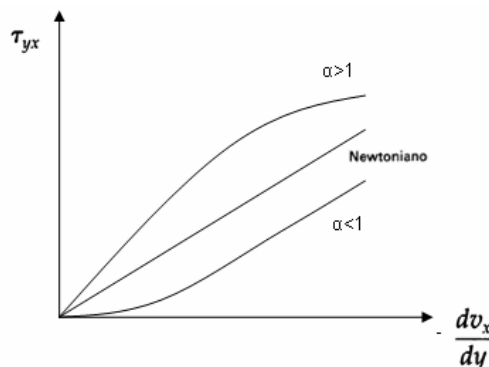
3- Modelo de Ellis: Este consta de tres parámetros positivos ajustables empíricamente, según la expresión:

$$-\frac{dv_x}{dy} = \left(\phi_0 + \phi_1 \left| \tau_{yx} \right|^{\alpha-1} \right) \tau_{yx}$$

Este modelo es muy amplio, pues incluye a la Ley de Newton y la de Potencia, así,

- i) Para ϕ_1 igual a cero ($\phi_1=0$) se transforma en la Ley de Newton.
- ii) Para ϕ_0 igual a cero ($\phi_0=0$) tenemos la Ley de la Potencia.
- iii) Para α mayor que la unidad, el modelo tiende a la Ley de Newton cuando tenemos valores bajos del esfuerzo cortante.
- iv) Para α menor que la unidad, el modelo tiende a la Ley de Newton cuando tenemos valores altos del esfuerzo.

Algunas suspensiones, como las de Carboximetilcelulosa responden a este modelo, presentando diferentes valores de los parámetros a distintas concentraciones. En la figura siguiente se muestra el comportamiento reológico del modelo de Ellis.



En el estado transitorio existen fluidos que presentan una variación del parámetro de viscosidad con el tiempo:

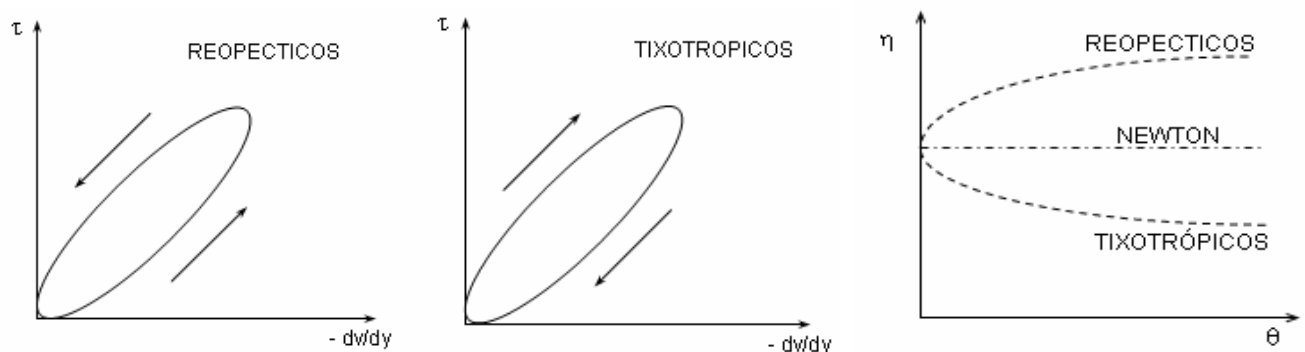
1- Se denomina fluidos Reopécticos a aquellos que presentan un aumento de parámetro de viscosidad (η) con el tiempo. Las suspensiones de arcillas bentoníticas presentan este comportamiento. Si mostramos en un diagrama de esfuerzo cortante gradiente de velocidad una suspensión de este comportamiento, observamos que al crecer el gradiente crecerá el esfuerzo en cierta proporción, pero si luego lo disminuimos la curva obtenida no sería coincidente con la anterior, formándose un rizo que indica el grado de dependencia con el tiempo de aplicación del esfuerzo.

En la figura el tiempo transcurre en la dirección contraria al giro de las agujas de reloj.

2- Son Fluidos Tixotrópicos aquellos que presentan una disminución del parámetro de viscosidad con el tiempo (es una característica opuesta a la anterior. Algunas pinturas y asfaltos presentan este comportamiento.

El rizo obtenido en este caso tiene el sentido de giro de las agujas del reloj.

3- Se llaman Fluidos Viscoelásticos a aquellos que recobran sólo parcialmente su forma original al cesar el esfuerzo cortante.



Las propiedades de los fluidos No-Newtonianos pueden ser deseables en ciertos casos, por ejemplo, las pinturas que tienen comportamiento tixotrópico se pueden extender mejor con pincel y al reposar aumenta su viscosidad y no corren. También algunas grasas lubricantes inyectadas a presión es conveniente que lo sean, al aumentar el esfuerzo llenan todos los intersticios y al cesar originan un buen cierre estanco.

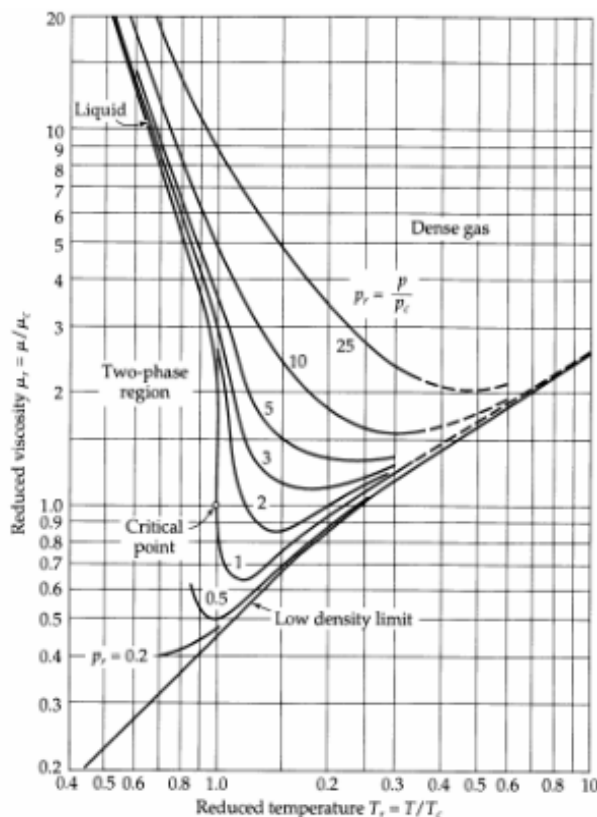
El estudio de estos tipos de comportamiento dependiente del tiempo todavía no se encuentra muy ampliamente desarrollado.

1.A.3. DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD RESPECTO DE PRESIÓN Y TEMP.

Basado en el Principio de los Estados Correspondientes se pueden presentar algunas correlaciones que permiten estimar la influencia de la presión y temperatura en la viscosidad, y asimismo proporciona información en la variación de esta en los fluidos ordinarios por la influencia de aquellos parámetros.

En la siguiente figura se representa la viscosidad reducida (μ_R) frente a la temperatura reducida y a la presión reducida. El término “reducida” significa el valor del parámetro dividido por el valor correspondiente al punto crítico.

Podemos observar que para los gases, la viscosidad tiende a un límite inferior (límite de baja densidad) cuando la presión tiende a cero, y para la mayoría de los gases este valor se alcanza a 1 atm.



Además vemos que en los gases la viscosidad aumenta con la temperatura, mientras que en los líquidos disminuye.

El inconveniente de este método estriba en que normalmente no se dispone de datos experimentales de las viscosidades críticas, pero se puede estimar por cualquiera de los siguientes métodos;

- Obtener la viscosidad crítica del diagrama con datos de una viscosidad experimental a una presión y temperatura (si es posible próxima a la que se quiere obtener).
- Calcularla de las siguientes ecuaciones,

$$\mu_c = 61,6(M.T_c)^{0,5}(V_c)^{-2/3}$$

$$\mu_c = 7,7(M.)^{0,5}P_c^{2/3}T_c^{-1/6}$$

estando;

- P_c en atm.
- μ_c en micropoises
- V_c en cm^3/gmol
- T_c en K.

Otra forma de obtener la viscosidad de un fluido puro, se basa en gráficos de $\mu^\#$ siendo ésta, una viscosidad reducida obtenida del cociente de la viscosidad a una temperatura y presión con la viscosidad a presión atmosférica y la misma temperatura.

Esta forma de correlación gráfica es útil para el caso de que se conoce algún dato experimental de la viscosidad a la presión atmosférica, y la forma de obtenerla es determinar la P_c y T_c del cuerpo puro, obtener sus correspondientes P_R y T_R y entrar en la figura para determinar en el eje de ordenadas la viscosidad reducida.

La viscosidad se calcula entonces multiplicando por la viscosidad conocida a presión atmosférica.

Para las mezclas gaseosas podemos usar las propiedades pseudo-críticas definidas por las siguientes ecuaciones;

$$P'_c = \sum_{i=1}^n x_i P_{ci}$$

$$V'_c = \sum_{i=1}^n x_i V_{ci}$$

$$\mu'_c = \sum_{i=1}^n x_i \mu_{ci}$$

Siendo x_i la fracción molar en la mezcla y P'_c , T'_c , y μ'_c las propiedades pseudos-críticas. A partir de estas, se entra en la fig. I- VIII basada en la ley de los estados correspondientes como si la mezcla fuera un fluido puro.

Este método pierde exactitud si la composición química de los componentes de la mezcla es muy diferente.

1.A.4. MECANISMO DEL TRANSPORTE MOLECULAR DE CANT. DE MOVIMIENTO

En el transporte de cantidad de movimiento, la concentración de propiedad viene representada por la “velocidad másica” (ρv) según se puede deducir de sus dimensiones.

Para que exista un transporte de cantidad de movimiento, es menester que las láminas entre las cuales se encuentra alojado el fluido se muevan en una dirección espacial a distinta velocidad, de forma que se establezca un gradiente de velocidad en la dirección del movimiento.

Si bien la velocidad errática de cada molécula ($\hat{C}$) se considera igual en magnitud para todas las moléculas, existe una componente de velocidad (v_x) debida al flujo de la lámina que implica que las moléculas del plano I tengan mayor cantidad de movimiento de las del plano II y así sucesivamente.

Siendo n el número total de moléculas de la lámina, m su masa, $\hat{C}$ la velocidad individual y v_x (ver figura siguiente) la dirección del movimiento, observamos que las moléculas provenientes del plano ($y-\lambda$) y que llegan al plano en y tienen una mayor cantidad de movimiento. Asimismo, las que atraviesan el plano " y " provenientes del plano situado en ($y+\lambda$) tienen menor cantidad de movimiento.

La densidad de flujo neta de Cantidad de Movimiento (τ_{yx}) será la diferencia entre los aportes del plano ($y-\lambda$) y del plano ($y+\lambda$), teniendo en cuenta que solo 1/6 del total de moléculas se mueve en cada sentido del espacio.

Luego, la relación entre las velocidades será:

$$v_x|_{y-\lambda} = v_x|_y - \lambda \frac{dv_x}{dy} \qquad v_x|_{y+\lambda} = v_x|_y + \lambda \frac{dv_x}{dy}$$

Y la densidad de flujo neta:

$$\tau_{yx} = \frac{1}{6} n \bar{c} m v_x|_{y-\lambda} - \frac{1}{6} n \bar{c} m v_x|_{y+\lambda} = \frac{1}{6} n \bar{c} m \left[\left(v_x|_y - \lambda \frac{dv_x}{dy} \right) - \left(v_x|_y + \lambda \frac{dv_x}{dy} \right) \right]$$

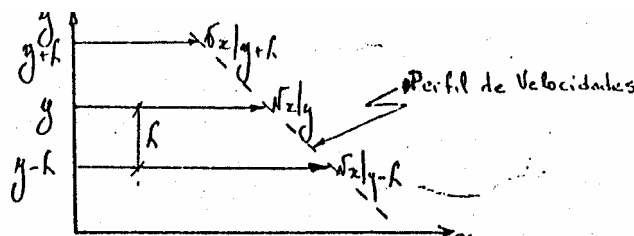
Combinando ambas expresiones obtenemos la expresión final, donde, la viscosidad absoluta viene representada por,

$$\mu = \frac{1}{3} n \bar{c} m \lambda \qquad \text{Ec. De Maxwell}$$

Y, la viscosidad cinemática o difusividad de cantidad de movimiento por la siguiente,

$$\nu = \frac{1}{3} \bar{c} \lambda$$

Que tiene la misma forma que la expresión obtenida oportunamente al estudiar el mecanismo del transporte molecular.



1.A.5. VISCOSIDAD DE GASES

▪ TEORÍA DE LA ESFERA RÍGIDA

La ecuación de Maxwell se puede escribir:

$$\mu = \frac{1}{3} \rho \cdot \bar{c} \lambda \qquad \rho = n \cdot m$$

siendo ρ la densidad del gas. Teniendo en cuenta que la teoría cinética establece que las velocidades moleculares tienen un valor medio dado por la expresión:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi \cdot m}}$$

donde, $\bar{c}$ es la velocidad media molecular, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del gas.

Además, el recorrido libre medio o distancia entre dos colisiones será,

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 n}$$

para λ la distancia y d el diámetro de la molécula.

Combinando en la ecuación de Maxwell se obtiene la expresión para la viscosidad de un gas monoatómico constituido por esferas rígidas, a baja densidad.

$$\mu = \frac{2}{3\pi^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\sqrt{mKT}}{d^2}$$

Esta descripción es cualitativamente correcta del transporte de cantidad de movimiento en un gas monoatómico a baja densidad, con las siguientes limitaciones:

- i) La viscosidad es prácticamente independiente de la presión hasta unas 10 atm.
- ii) La viscosidad no varía potencialmente con la temperatura, variando con un exponente entre 0.6 y 1.
- iii) No puede aplicarse a gases poliatómicos.

▪ **TEORIA DEL CAMPO POTENCIAL**

Utilizando la representación del potencial de Lenard-Jones:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

La energía potencial de interacción se puede calcular del 2º coeficiente del virial, y de aquí se obtienen el diámetro de colisión y la energía de interacción.

Para utilizar los valores de σ y ϵ , se pueden usar los siguientes métodos:

- 1 Valores Tabulados: En la tabla "Parámetros de fuerza intermolecular y constantes críticas" presente en el apunte de tablas y gráficos de la cátedra se pueden encontrar para un cierto número de sustancias.
- 2 De las propiedades del fluido en el punto crítico, de acuerdo a,

$$\frac{\varepsilon}{K} = 0.77T_C \quad \sigma = 0.841\tilde{V}_C^{1/3} \quad \text{ó} \quad \sigma = 2.44\left(\frac{T_C}{P_C}\right)^{1/3}$$

Siendo T_C la temperatura crítica (K), P_C la presión crítica (atm) y V_C el volumen crítico (cm^3/gmol), σ en unidades Ångstrom.

3 De la temperatura normal de ebullición del líquido, según,

$$\frac{\varepsilon}{K} = 1.15T_b \quad \sigma = 1.166\tilde{V}_{b(\text{liq})}^{1/3}$$

en iguales unidades.

4 Del punto de fusión del sólido, de acuerdo a,

$$\frac{\varepsilon}{K} = 1.92T_m \quad \sigma = 1.222\tilde{V}_{m(\text{sol})}^{1/3}$$

siempre en las unidades iniciales.

El coeficiente de viscosidad del gas monoatómico puro, de peso molecular M a la temperatura absoluta T , quedará expresado entonces por:

$$\mu = 2.6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$$

en la que la viscosidad está en poise.

La integral de colisión Ω_μ es una función decreciente del número adimensional

$$\Omega_\mu = f(KT / \varepsilon)$$

Esta función puede hallarse de la siguiente forma:

- De datos tabulados como la adjunta.
- De la función siguiente:

$$\frac{1}{\Omega_\mu} = \sum_{i=1}^7 A_i (\ln 10 \cdot \frac{KT}{\varepsilon})^i$$

Donde:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ▪ $A_1 = 9,1426362 \times 10^{-1}$ | ▪ $A_5 = 3,4487186 \times 10^{-2}$ |
| ▪ $A_2 = -1,0689360$ | ▪ $A_6 = -2,8188225 \times 10^{-3}$ |
| ▪ $A_3 = 6,807797 \times 10^{-1}$ | ▪ $A_7 = 9,1590342 \times 10^{-5}$ |
| ▪ $A_4 = -2,1208677 \times 10^{-1}$ | |

La ecuación de la viscosidad basada en la teoría del potencial da una representación más realista del comportamiento del gas a baja densidad, con las siguientes consideraciones:

- i) Es adecuada tanto a gases monoatómicos como poliatómicos no polares pero no para moléculas polares o muy alargadas.

- ii) Para presiones inferiores a 3 atm el error máximo verificado es el 1%. Para presiones superiores, hasta una presión reducida (p/P_c) de 0.6 se observa un error promedio de 3.5% y un máximo de 20%.
- iii) No se puede aplicar para temperaturas inferiores a 100 °K, pero por encima los resultados son muy satisfactorios.
- iv) Si el gas se puede considerar constituido por esferas rígidas, la integral de colisión valdría la unidad.

1.A.6. MEZCLAS MULTICOMPONENTES

Para mezclas gaseosas multicomponentes se recomienda la ecuación empírica de Wilke:

$$\mu_{mezcla} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}}}$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2$$

Siendo n el número de especies químicas de la mezcla, x_i y x_j las fracciones molares de las especies i y j , μ_i y μ_j las viscosidades a la temperatura y presión del sistema y M_i y M_j los pesos moleculares.

El ϕ_{ij} es adimensional y vale 1 cuando $i=j$.

El error medio con los valores experimentales es del orden del 2%.

1.A.7. VISCOSIDAD DE LOS LÍQUIDOS

Fundamentalmente el conocimiento es empírico, y la teoría no está tan bien desarrollada como en los gases.

Esencialmente se postula que en un líquido en reposo las moléculas están en un “*empaquetamiento compacto*”, que no obstante presenta ciertos espacios vacíos o “*huecos*” del tamaño de una molécula. Por lo tanto, las moléculas en constante movimiento quedan confinadas a una vibración dentro de una “*jaula*” formada por las próximas, excepto aquéllas en las inmediaciones del hueco.

Para que una molécula salte hacia el hueco adyacente debe superar una barrera de energía potencial. Esta barrera es distorsionada si el fluido está sujeto a una deformación o esfuerzo, es decir, si una capa de fluido tiene una velocidad macroscópica diferente de la

adjunta. La teoría predice entonces que el coeficiente de viscosidad puede estar representado por la expresión,

$$\mu = \frac{\tilde{N}h}{\tilde{V}} e^{\Delta\tilde{G}_0/RT}$$

En la que $\tilde{N}$ es el número de Avogadro, h la constante de Planck, V el volumen molar del líquido, $\Delta\tilde{G}_0$ es la energía libre de activación molar del fluido, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Se encuentra que la energía libre de activación se puede correlacionar con la energía interna de vaporización a la temperatura normal de ebullición, según,

$$\Delta\tilde{G}_0 \cong 0.408\Delta\tilde{U}_{vap}$$

Siendo $\Delta\tilde{U}_{vap}$ la energía interna de vaporización a la temperatura de ebullición. Como por la Regla de Trouton,

$$\Delta\tilde{U}_{vap} \cong \Delta\tilde{H}_{vap} - RT_b \cong 9.4T_b$$

Donde $\Delta\tilde{H}_{vap}$ es la entalpía molar de vaporización.

Con esa última aproximación, la expresión de la viscosidad quedará,

$$\mu \cong \frac{\tilde{N}h}{\tilde{V}} e^{3.8T_b/T}$$

Indica que la viscosidad de los líquidos disminuye exponencialmente con la temperatura, de acuerdo al comportamiento experimental de la mayoría de los líquidos.

En general es preferible disponer de datos experimentales de viscosidad de líquidos, ya que la ecuación anterior puede dar errores de hasta un 30% y se usará solamente como una guía del orden de magnitud de la viscosidad.

Especialmente, las moléculas lineales muy largas se desvían acentuadamente de la ecuación.

Existe en la bibliografía un cierto número de ecuaciones empíricas apropiadas para diversas sustancias.

Si se conoce la viscosidad experimental de un líquido a una temperatura, puede predecirse la viscosidad a otra temperatura con la relación siguiente, que constituye un método rápido de predicción y en el que se basan muchas de las ecuaciones empíricas.

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{e^{3.8T_b/T_1}}{e^{3.8T_b/T_2}}$$

$$\ln\left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \cdot 3.8T_b$$

1.B. PROPIEDADES DE TRANSPORTE – CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

1.B.1. FLUJO CALORÍFICO

Dos objetos a diferente temperatura que se ponen en contacto térmico establecen un flujo de energía calorífica desde el objeto a mayor temperatura hacia el de menos temperatura. Por lo tanto, la fuerza impulsora de la transferencia de calor es la diferencia de temperaturas.

Se distinguen tres mecanismos por los cuales fluye el calor:

▪ Conducción

Si una sustancia continua tiene un gradiente de temperaturas, el flujo calorífico se establece sin que se produzca un movimiento observable de materia.

Esta clase denominada “conducción molecular”, o simplemente conducción tiene lugar a escala molecular y el mecanismo es una transferencia de cantidad de movimiento a lo largo del gradiente de temperatura por las moléculas individuales.

Los tipos de movimientos dependen del estado molecular del sistema y de la gama comprendida desde la vibración de los átomos en una estructura cristalina hasta el movimiento al azar de las moléculas de un gas.

El ejemplo más corriente de conducción se presenta en el flujo a través de sólidos opacos, como ladrillos de la pared de un horno o paredes de una tubería.

▪ Convección

Implica la transferencia de materia y la mezcla de partículas macroscópicas de un fluido, que llevan una definida cantidad de entalpía. Este flujo de entalpía se llama flujo convectivo de calor o convección.

Como la convección es un fenómeno macroscópico, sólo tiene lugar cuando sobre la partícula o corriente actúan fuerzas que son capaces de mantener el movimiento, venciendo la resistencia de las fuerzas de fricción.

Termodinámicamente es una densidad de flujo de entalpía, y se identifica a un flujo de calor por conveniencia, ya que comúnmente existe convección con conducción y es difícil de separarlas individualmente.

Si la convección es provocada por las diferencias de densidad debidas a las diferencias de temperatura en el fluido, originando fuerzas de flotación, recibe el nombre de “convección natural o libre”.

Si el movimiento del fluido es el resultado de una fuerza externa, tal como un impulsor o agitador, se llama “convección forzada”.

Ambos tipos de fuerzas pueden actuar simultáneamente sobre el fluido, originando un fenómeno superpuesto de ambos mecanismos.

Así el flujo de aire en un radiador doméstico da lugar a convección natural, pero si se impulsa el aire con un ventilador aparece también la convección forzada.

▪ Radiación

La transmisión de energía en el espacio mediante ondas electromagnéticas recibe el nombre de energía radiante o radiación.

Las mismas leyes que rigen al intervalo espacial de radiación llamada luz visible también se aplican a la radiación térmica.

Aunque la energía puede ser transferida por radiación a través de gases, líquidos o sólidos, estos medios absorben parte o la totalidad de dicha energía, por lo cual es radiada más eficazmente en el vacío, no sufriendo desviaciones en su trayectoria.

La materia absorbe energía radiante y la transforma cuantitativamente en calor. En términos generales, la energía radiante se hace importante a temperaturas elevadas y es independiente de las circunstancias de flujo del fluido.

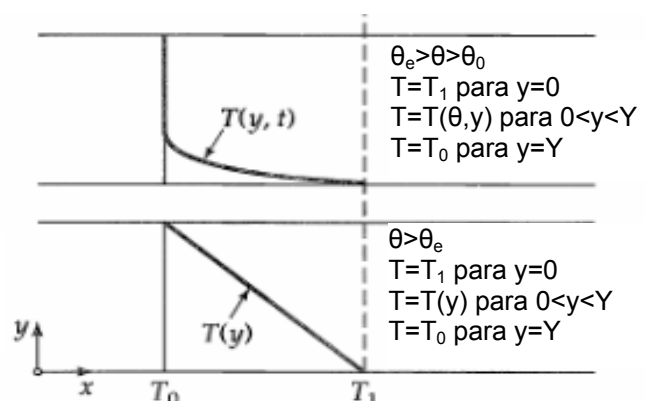
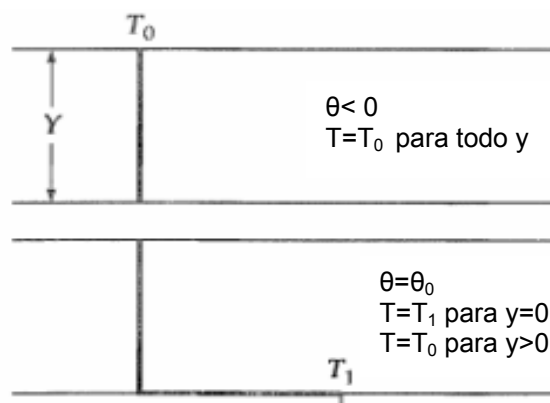
Los mecanismos de radiación y conducción-convección son independientes entre sí, y pueden presentarse en paralelo, pudiendo ser modificados en forma independiente entre sí, estudiar en forma separada y sumar sus efectos aislados.

1.B.2. LEY DE FOURIER DE LA CONDUCCIÓN

La conducción se comprende mejor considerando el flujo de calor en sólidos homogéneos isotrópicos, debido a que no hay convección y el efecto de la radiación es despreciable a menos que el sólido sea traslúcido a las ondas electromagnéticas.

Consideremos una placa de un sólido de superficie A , comprendida entre dos láminas planas y paralelas, separadas a una distancia Y y que inicialmente el sólido se encuentra a la temperatura uniforme T_0 .

Es un instante inicial ($\theta=0$) la lámina inferior se pone bruscamente a una temperatura ligeramente superior T_1 , que se mantiene constante. A medida que transcurre el tiempo varía el perfil de temperaturas de la placa, aumentando la temperatura de las zonas intermedias, hasta que finalmente se consigue una distribución lineal de temperaturas.



Una vez alcanzadas las condiciones de estado estacionario, tiene que existir una velocidad de flujo de calor constante Q a través de la placa para que se mantenga la diferencia de temperaturas $\Delta T = T_1 - T_0$.

Existe una proporcionalidad entre el flujo de calor por unidad de área y la diferencia de temperaturas por unidad de espesor de la placa, tal que,

$$\frac{Q}{A} \propto \frac{\Delta T}{Y}$$

Para diferencias de temperaturas lo suficientemente pequeñas se cumple que,

$$\frac{Q}{A} = k \frac{\Delta T}{Y}$$

Es decir, el flujo de calor por unidad de área es directamente proporcional a la disminución de temperatura con la distancia, la constante de proporcionalidad se llama conductividad calorífica (k) de la placa.

Esta expresión se cumple también para gases y líquidos, siempre que se tenga cuidado de evitar la convección y radiación, por lo tanto describe la conducción del calor en gases, líquidos y sólidos.

Cuando el espesor de la lámina Y tiende a cero, la ecuación anterior se puede expresar en forma diferencial, y en lugar de escribir el flujo de calor por unidad de área se utiliza la densidad de flujo de energía calorífica (q) que tiene lugar en el sentido de la ordenada positiva.

De esta forma se puede escribir:

$$\frac{Q}{A} \equiv q_y = -k \frac{dT}{dy}$$

Que es la forma unidimensional de la Ley de Fourier de la Conducción del Calor, válida cuando la temperatura es función de la posición.

Establece que la densidad de flujo de calor por conducción es proporcional al gradiente de temperatura, o de otra manera, el calor fluye desde la región de mayor temperatura hacia la de menor temperatura.

La densidad de flujo de calor por conducción es un vector de tres componentes, y para un medio isótropo, en el que el coeficiente k tiene el mismo valor en cualquier dirección, se pueden escribir para direcciones coordenadas diferentes,

$$q_x = -k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \qquad q_y = -k \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \qquad q_z = -k \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$$

Las tres relaciones corresponden a la ecuación vectorial, forma tridimensional de la Ley de Fourier,

$$\mathbf{q} = -k \cdot \nabla T$$

Se establece que el vector densidad de flujo de calor (q) es proporcional al gradiente de temperatura y de sentido contrario, en un medio isótropo, el calor fluye por conducción en la dirección de descenso más pronunciado.

Si se tratara de un fluido en movimiento, q es la densidad de flujo de energía calorífica relativa a la velocidad local del fluido.

La conductividad calorífica (k) es una función del estado molecular del medio, para sistemas monofásicos se considera normalmente que depende de la temperatura y la presión. Si la temperatura varía considerablemente a través del sistema, puede provocar una variación significativa de k con la posición.

La composición también afecta al coeficiente, en materiales homogéneos el comportamiento comúnmente es isotrópico, pero ciertos materiales laminados o de ejes cristalográficos asimétricos presentan anisotropía, o sea, diferentes valores de k en cada dirección del espacio.

Bajo el punto de vista de la teoría general del transporte, la ecuación de Fourier puede ser considerada para sustancias de densidad (ρ) y capacidad calorífica (C_p) constantes, pudiendo escribir,

$$q_y = - \frac{k}{\rho C_p} \frac{d\rho C_p T}{dy}$$

Y haciendo,

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

Quedará,

$$q_y = - \alpha \frac{d\rho C_p T}{dy}$$

De esta forma, la densidad de flujo de transporte de energía calorífica por conducción es proporcional al gradiente negativo de concentración de energía calorífica, y la constante de proporcionalidad (α) es el coeficiente de transporte, que se llama “difusividad térmica” y dimensionalmente se corresponde con el coeficiente de transporte de cantidad de movimiento o viscosidad cinemática.

1.B.3. TEORIA DE LA CONDUCTIVIDAD CALORIFICA

1.B.3.1. GASES

Las conductividades caloríficas de los gases monoatómicos diluidos se conocen bien y puedan predecirse por la teoría cinética. Para los gases poliatómicos, la teoría es solo parcial y se utilizan aproximaciones.

▪ TEORÍA DE LA ESFERA RÍGIDA

Para la conductividad de un gas monoatómico a baja densidad, supondremos al igual que para la viscosidad, que está compuesto de esferas rígidas que no se atraen, estando el conjunto del gas en reposo con las moléculas con movimiento molecular representado por la teoría cinética.

Para moléculas de masa (m) y diámetro (d), rígidas y que no se atraen, la teoría cinética establece que,

- Velocidad media molecular: $\bar{u} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$ siendo $K = \frac{m \cdot R}{M}$
- Recorrido libre medio: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$
- Frecuencia de colisión por unidad de área: $Z = \frac{1}{6} n \bar{u}$

siendo K la cte. de Boltzmann y n el número de moléculas por unidad de volumen.

Las esferas rígidas solo pueden intercambiar, durante una colisión, su energía de translación, cuyo valor medio viene dado por,

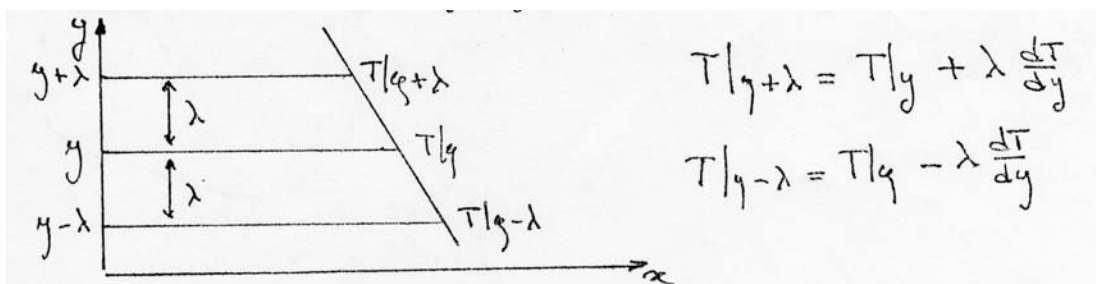
$$\frac{1}{2} \bar{u}^2 m = 1,5 K T$$

Para los gases de este tipo, los calores específicos a volumen y presión constante se representan por (en base molar),

$$\tilde{C}_v = \frac{3}{2} R \quad \tilde{C}_p = \frac{5}{2} R$$

siendo R la cte. de los gases ideales.

Cuando un gas está sometido a un gradiente de temperatura, asumiendo que podemos distinguir diversos planos donde las moléculas, en promedio, están a igual temperatura, se establece un flujo calorífico desde la región de mayor temperatura a la de menor. Como son las moléculas que han efectuado su última colisión en un plano adyacente las que llegan al plano de referencia con la energía cinética correspondiente a aquel plano, la densidad de flujo de energía calorífica (q_y) se halla sumando las energías cinéticas de las moléculas que cruzan el plano en la unidad de tiempo en dirección y positiva y restando las energías cinéticas de las que lo cruzan en la dirección y negativa.



Es decir,

$$q_y|_y = Z \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right) |_{y-\lambda} - Z \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right) |_{y+\lambda}$$

Reemplazando,

$$q_y|_y = \frac{3}{2} K Z (T|_{y-\lambda} - T|_{y+\lambda})$$

y para perfil de temperatura lineal, se puede escribir,

$$q_y|_y = \frac{3}{2} K Z \left[\left(T|_y - \lambda \frac{dT}{dy} \right) + \left(T|_y + \lambda \frac{dT}{dy} \right) \right]$$

Combinando las anteriores,

$$q_y|_y = \frac{3}{2} \cdot K \frac{1}{6} n \bar{u} \cdot \left[-2\lambda \frac{dT}{dy} \right]$$

$$q_y|_y = -\frac{1}{2} K n \bar{u} \lambda \frac{dT}{dy} = -\frac{1}{3} n m \tilde{C}_v \bar{u} \lambda \frac{dT}{dy}$$

Esta ecuación es la ley de Fourier de la conducción del calor, siendo la conductividad calorífica,

$$k = -\frac{1}{2} K n \bar{u} \lambda \frac{dT}{dy} = \frac{1}{3} n m \tilde{C}_v \bar{u} \lambda$$

Sustituyendo las expresiones de la velocidad media molecular ($\bar{u}$) y del recorrido libre medio, se llega a,

$$k = \frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{K^3 T}{\pi^3 m}}$$

Esta es la conductividad calorífica de un gas monoatómico constituido por esferas rígidas, en la cual,

- i.- Es válida para gases monoatómicos de esfera rígida
- ii.- Es independiente de la presión, lo que está de acuerdo con la evidencia experimental hasta 10 atm.
- iii.- Es cualitativamente correcto que aumente con el aumento de temperatura, pero el exponente varía entre 0,6 y 1.

▪ **TEORÍA DEL CAMPO POTENCIAL**

Para la conductividad calorífica también se puede usar el potencial de Lennard-Jones, quedando expresado para un gas de peso molecular (M) a la temperatura absoluta (T) por,

$$k = 1.9891 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k}$$

para k en (cal/cm seg °K), el diámetro de colisión σ en °A y la integral de colisión Ω_k es idéntica a la función Ω_μ que se vio en la teoría de la viscosidad, por lo que se puede usar la misma tabla o métodos de predicción para ella.

Esta ecuación permite predecir con bastante exactitud la conductividad calorífica de los gases monoatómicos, a baja presión.

▪ **RELACIONES CON LA VISCOSIDAD**

Como las ecuaciones obtenidas para la predicción de viscosidades y conductividades son similares, es interesante relacionarlas.

1.- De la teoría de la esfera rígida, la relación entre μ y k resulta,

$$\frac{k}{\mu} = \frac{3 R}{2 M} \equiv \hat{C}_p$$

2.- De la teoría del potencial se obtiene,

$$\frac{k}{\mu} = \frac{5}{2} \hat{C}_v \equiv \hat{C}_p$$

Este valor es 2,5 veces mayor que el anterior, que indica la magnitud de las simplificaciones realizadas en la teoría de la esfera rígida.

1.B.3.2. GASES POLIATÓMICOS

Como las moléculas poliatómicas pueden poseer, además de la energía cinética de translación, energía de rotación y vibración, en una colisión se puede intercambiar también estas formas de energía.

Existen varias ecuaciones semi-empíricas para la representación de la conductividad calorífica de moléculas poliatómicas, entre ellas,

1.- **MODELO DE EUCKEN**: para gases poliatómicos a baja densidad.

$$k = \left(\hat{C}_p + \frac{5 R}{4 M} \right) \mu$$

Este modelo es bastante aproximado para gases mono y diatómicos (excepto el hidrogeno), con una desviación media del 8% y llegando hasta 20 % en el agua a 100°C, en general los resultados son conservadores.

2.- **EUCKEN MODIFICADA**: igual a la anterior, con resultados que en promedio sobrepasan a los experimentales,

$$k = 1,32\hat{C}_v + 1,77 \frac{R}{M}$$

ó

$$k = 1.32\hat{C}_p + 0.45 \frac{R}{M}$$

3. **MODELO DE BROMLEY:** es válido para gases no polares excepto los hidrocarburos, con un error medio inferior al 5%.

$$\frac{Mk}{\mu} = 1.30\tilde{C}_v + 3.4 - \frac{0.70}{T_R}$$

4. **MODELO DE MISIC-THODOS:** Para hidrocarburos, con error inferior al 5%, excepto los naftenos y aromáticos.

$$\frac{k\gamma}{\tilde{C}_p} = (1 \times 10^{-6})(14.52T_R - 5.14)^{2/3} ; \text{para } \gamma = \frac{T_c^{1/6} M^{1/2}}{P_c^{2/3}}$$

Para metano, nafténicos y aromáticos por debajo de la temperatura crítica se recomienda:

$$\frac{k\gamma}{\tilde{C}_p} = 4.45 \times 10^{-6} T_R$$

1.B.3.3. MEZCLAS GASEOSAS

Para mezclas gaseosas a baja densidad, la estimación de la conductividad térmica se puede efectuar por un método análogo de viscosidad,

$$k_{mezcla} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i k_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}}$$

siendo los coeficientes ϕ_{ij} los mismos de la ecuación de viscosidad.

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{-1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^{1/2}$$

El error medio para mezclas con gases poliatómicos no polares como metano, oxígeno, nitrógeno, etc, es del orden del 4%

Para hidrocarburos:

Se puede calcular conociendo las conductividades de los componentes puros a igual presión y temperatura por la siguiente,

$$k_{mezcla} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i k_i (M_i)^{1/3}}{\sum_{i=1}^n x_i (M_i)^{1/3}}$$

que se puede aplicar también a mezclas de hidrocarburos que contengan hidrógeno.

Esta ecuación tiene un error medio de 2% y un máximo de 5% cuando se compara con los datos disponibles.

Si bien puede ser usada, por su mayor sencillez, con mezclas gaseosas que no seas hidrocarburos, debe ser usada con cuidado, especialmente cuando la mezcla contiene compuestos polares.

1.B.3.4. LÍQUIDOS

Las conductividades caloríficas de los líquidos, en general, se prefieren basadas de datos experimentales. La mayor parte de las ecuaciones son correlaciones semiempíricas para tipos específicos de líquidos.

Una de la primeras teorías, aun en uso, propone un mecanismo según el cual la energía transmitida por filas de moléculas a la velocidad del sonido, donde cada molécula ocupa un cubo, formando parte de una red cúbica. Se considera que la velocidad de transferencia de la cada fila multiplicada por el número de filas por unidad de área de la sección transversal.

Para un volumen por molécula dado $\left(\frac{\tilde{N}}{\tilde{V}}\right)$, la ecuación final obtenida es:

$$k = 2.8 \left(\frac{\tilde{N}}{\tilde{V}}\right)^{2/3} k v_s$$

siendo k la constante de Boltzmann y v_s la velocidad del sonido en el líquido, que se define por la ecuación:

$$v_s = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T}$$

Los datos experimentales están en buena concordancia con la ecuación de Bridgman, aún el agua, con una precisión de un 10%.

Otra correlación, basada ahora en la temperatura de fusión del líquido, es la de Sheffy-Johnson, que se escribe:

$$k = \frac{4.66 \times 10^{-3} \left[1 - 0.00126(T - T_f)\right]}{T_f^{0.216} M^{0.3}}$$

siendo T_f la temperatura de fusión del líquido considerado.

1.B.3.5. SÓLIDOS

La conductividad calorífica de los sólidos homogéneos varía ampliamente, aunque es característico que los sólidos metálicos tengan mayor conductividad que los no metálicos. Así de acuerdo al estado de agregación del sólido se observará diferentes valores de la conductividad, teniendo importancia la porosidad, tamaño del cristal, estado de orientación molecular, humedad, etc.

Estas observaciones inducen a pensar que el calor se transmite en un sólido por más de un mecanismo.

Se reconocen actualmente cuatro mecanismos, siendo la conductividad calorífica total la suma de estas cuatro modalidades de transporte.

i. El mecanismo de transporte por electrones, valido para conductores eléctricos, supone que el calor y la electricidad son llevados por los electrones libres que se desplazan en el retículo del metal análogamente a las moléculas de un gas. La conductividad calorífica electrónica tiene un valor proporcional al recorrido libre medio del electrón. Si la red cristalina fuera perfecta, éste sería infinito, pero los materiales reales producen una dispersión de electrones por impurezas químicas, defectos físicos o vibraciones térmicas.

Wiedemann, Franz y Lorenz proponen una relación entre la conductividad eléctrica y calorífica dada por,

$$\frac{k}{k_e T} = L(\text{cte})$$

siendo k la conductividad calorífica, k_e la eléctrica, T la temperatura absoluta y L la constante de Lorenz que oscila entre 22 a $29 \times 10^{-9} \text{ (voltios)}^2/\text{°K}^2$, para metales puros, pero que no es válida para aleaciones.

ii. Otro mecanismo es la transmisión de energía de vibración entre átomos y moléculas adyacentes en la dirección de las temperaturas decrecientes. Esta transmisión de energía de vibración se interpreta como ondas reticulares cuantificadas o fonones. Así la energía de vibración se considera como la energía de un gas de fonones que difunde como los electrones libres, con su propio recorrido libre. Este es el mecanismo dominante en los sólidos no-metálicos.

iii. La formación y acoplamiento de dipolos magnéticos de átomos adyacentes constituye un tercer mecanismo, aún no perfectamente conocido.

iv. La transmisión de radiación electromagnética en materiales transparentes en forma de fotones es el cuarto mecanismo posible. Esta energía se encuentra en la zona infrarroja del espectro. Si el sólido no absorbe energía radiante, o es opaco totalmente, no influirá en la

conductividad calorífica. Para sustancias intermedias, cada elemento de volumen del sólido emitirá, absorberá y re-radiará fotones. Se estima que esta es la razón por la que la conductividad de los cristales aumenta rápidamente con la temperatura.

En general, los metales son los mejores conductores del calor que los no-metales, y los materiales cristalinos lo conducen más fácil que los amorfos. Para los metales, la conductividad disminuye con la temperatura y en los no-metales aumenta con la temperatura.

Para valores moderados de cambio de temperaturas se acepta que la conductividad calorífica de los sólidos es una función lineal de la temperatura, según,

$$k = k_0 + \alpha T$$

siendo k_0 el coeficiente a una temperatura dada (T_0) y α una cte. empírica. Esta variación lineal permite utilizar la ecuación de Fourier en forma integrada, con un coeficiente medio (k_{med}) entre los extremos de temperatura,

$$q = k_{med} \frac{\Delta T}{E}$$

siendo ΔT la diferencia de temperaturas y E el espesor (o recorrido) del material sólido.

El valor de k_{med} se puede obtener por interpolación entre dos temperaturas cuando se conocen los valores experimentales, o de la función lineal propuesta para el valor de $T = T_{med}$.

$$k_{med} = \frac{k_1 + k_2}{2} = k_0 + \alpha T_{med}$$

1.B.4. NÚMERO DE PRANDTL

Anteriormente se obtuvieron relaciones entre la conductividad calorífica y la viscosidad, ya que las teorías y las suposiciones eran similares.

Si ahora relacionamos la viscosidad cinemática con la difusividad térmica, estaremos comparando el coeficiente de transporte de cantidad de movimiento con el de calor.

Para sistemas de unidades acordes, el resultado se conoce con el nombre de Número de Prandtl y es adimensional, de gran importancia en la transmisión de calor por convección, ya que relaciona la mayor o menor facilidad de un fluido de transferir cantidad de movimiento frente a transferir energía calorífica.

Así podemos escribir:

$$P_R = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\frac{\mu}{\rho}}{\frac{k}{\rho \hat{C}_p}} = \frac{\mu \hat{C}_p}{k}$$

Por otra parte, tanto la viscosidad, la conductividad y el calor específico varían con la temperatura, pero su relación se mantiene menos variable que las propiedades independientes.

La teoría cinética de la esfera rígida de moléculas monoatómicas predice que el número de Prandtl será:

$$P_R = \frac{\mu \hat{C}_p}{k} = \frac{2}{3} = 0.667$$

Para un gas poliatómico, a baja densidad, se puede escribir:

$$P_R = \frac{\mu \hat{C}_p}{k} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_p + 1.25R}$$

que cuando se comprara con los datos experimentales indica que la concordancia es buena para gases mono y biatómicos (excepto hidrógeno), con errores crecientes en gases más complejos. Para vapor de agua el error es alto, llegando hasta 20% a 100°C.

1.B.5. INFLUENCIA DE LA PRESION Y TEMPERATURA EN LA CONDUCTIVIDAD CALORIFICA DE GASES Y LIQUIDOS

En forma semejante a viscosidad, se puede estimar la conductividad calorífica de gases y líquidos basándose en la teoría de los estados correspondientes, en función de la temperatura reducida y la presión reducida.

Ambos métodos se aplican de igual forma que en el caso de la viscosidad, y aunque se desarrollaron para los monoatómicos se puede usar para los poliatómicos.

La conductividad calorífica de los gases, tal como lo predice la teoría, aumenta con la temperatura. Mientras para la mayor parte de los líquidos disminuye con la temperatura.

1.B.6. VALORES GENERALES DE LA CONDUCTIVIDAD

Al examinar las conductividades caloríficas experimentales se observa que esta aumenta con la densidad.

La mayoría de las sustancias que se utilizan en los trabajos de ingeniería tienen conductividades cuyo valor se halla dentro de los siguientes intervalos:

Estado	k (kcal/hr-m-°C)
Gases	0,0015 a 0,15
Líquidos	0,015 a 1,5
Sólidos	1,5 a 150

Siempre que sea posible contar con datos experimentales seguro es preferible usarlos antes que las correlaciones.

En la bibliografía (PERRY, REID y SHERWOOD) se encuentran tabulaciones y correlaciones para diversos casos que pueden consultarse.

1.C. PROPIEDADES DE TRANSPORTE – DIFUSIVIDAD

1.C.1. INTRODUCCIÓN

Se entiende por transferencia de materia la tendencia de un componente de una mezcla a desplazarse desde una región de concentración elevada hacia otra de baja concentración.

Como cada molécula lleva asociada una cierta cantidad de masa, podemos decir que existe una migración de masa de una especie desde una región del espacio hacia otra.

Igualmente que para el transporte de cantidad de movimiento es necesario un gradiente de velocidades, y para el transporte de energía calorífica un gradiente térmico, podemos decir que la fuerza impulsora del transporte de materia es la diferencia de concentraciones entre regiones del espacio.

No obstante, se observa que para que ocurra transferencia de materia por este mecanismo deben existir por lo menos dos especies químicas, por lo tanto, cabe esperar que las velocidades relativas de las moléculas de cada especie sean distintas. Si todo el conjunto de especies se mueve respecto de ejes estacionarios, deberá obtenerse un promedio de velocidades de todos los componentes de la mezcla para representar dicho movimiento.

1.C.2. MECANISMOS

No sólo la diferencia de concentraciones es la fuerza impulsora que provoca la transferencia de materia, por lo que se enunciarán brevemente los más importantes;

i – Difusión Ordinaria: es la provocada por un gradiente de concentraciones en alguno de los componentes de la mezcla. Más rigurosamente, debe existir un gradiente de potencial químico. Ejemplos de este mecanismo son: la difusión del vapor de agua en el aire seco, la disolución de un cristal en un líquido, el “carburado” del hierro sólido, etcétera.

ii – Difusión de Presión: movimiento relativo de un componente debido a gradientes de presión, tal como separaciones por centrifugación. La teoría cinética de los gases lo predice, pero aún no está muy bien estudiado.

iii – Difusión Térmica: debido a gradientes térmicos (efecto Soret), en una mezcla gaseosa a temperatura uniforme las más pesadas emigran a las regiones de menor temperatura. También lo predice la teoría cinética y se comprueba en forma experimental, usándose en la separación de los isótopos de gases, tales como los hexafluoruros de U^{235} y U^{238} .

iv – Difusión Forzada: la influencia de fuerzas externas no equilibradas como un sistema iónico donde la fuerza actuante es el producto de la carga iónica por la intensidad del campo eléctrico local. De esta manera cada especie iónica queda sujeta a diferentes fuerzas.

v – Difusión Gaseosa: separación de gases que circula a través de medios porosos, siendo el diámetro del poro menor que el recorrido libre medio de la especie retenida.

Nos limitaremos, en este curso, al estudio de la difusión ordinaria. Dada además la complejidad del tratamiento de mezclas multicomponente, excepto en casos particulares consideraremos solamente mezclas binarias de dos componentes.

1.C.3. DEFINICIONES DE CONCENTRACIONES

Existen diversas formas, las cuales se muestran en el cuadro siguiente:

CONCENTRACIÓN	SÍMBOLO	DEFINICIÓN
DE MASA	ρ_i	Masa del componente "i" por unidad de volumen de la mezcla o solución
MOLAR	c_i	Moles de la especie "i" por unidad de volumen de la mezcla o solución
FRACCIÓN DE MASA	w_i	Masa del componente "i" respecto de la masa total de mezcla (en % o fracción de 1)
FRACCIÓN MOLAR	x_i	Moles de la especie "i" respecto del total de moles de mezcla (en % o fracción de 1)

Con las definiciones anteriores es posible obtener un cierto número de relaciones entre ellas. Sean A, B, C, ..., i (subíndices) cada componente de la mezcla homogénea o solución y $M_A, M_B, M_C, \dots, M_i$ los respectivos pesos moleculares.

- Densidad de la solución:

$$\rho = \rho_A + \rho_B + \dots + \rho_i \quad \text{siendo} \quad [\rho] = \frac{\text{masa de mezcla}}{\text{volumen de mezcla}}$$

- Concentración de masa del componente "i":

$$\rho_i = c_i M_i \quad \text{siendo} \quad [\rho_i] = \frac{\text{masa de componente "i"}}{\text{volumen de mezcla}}$$

- Densidad molar de la solución:

$$C = C_A + C_B + \dots + C_i \quad \text{siendo} \quad [C] = \frac{\text{moles de la solución}}{\text{vol. de la solución}}$$

- Concentración molar del componente "i":

$$c_i = \frac{\rho_i}{M_i} \quad \text{siendo} \quad [c_i] = \frac{\text{moles de la especie "i"}}{\text{vol. de la solución}}$$

- Fracción de masa del componente "i":

$$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad \text{siendo} \quad [w_i] = \frac{\text{masa de la especie "i"}}{\text{masa total}}$$

- Fracción molar del componente "i":

$$x_i = \frac{c_i}{c} \quad \text{siendo} \quad [x_i] = \frac{\text{moles de la especie "i"}}{\text{moles totales}}$$

- Peso Molecular Medio de la mezcla:

$$\bar{M} = x_A M_A + x_B M_B + \dots + x_i M_i \quad \text{siendo} \quad [\bar{M}] = \frac{\text{masa total}}{\text{moles totales}}$$

De estas relaciones básicas pueden obtenerse otro gran número de combinaciones posibles y que se aplican a diversos casos.

Debe destacarse que tanto la fracción molar como la de la masa, cuando se efectúa la sumatoria para TODOS los componentes de la mezcla dan como resultado el valor 100% o 1 (de acuerdo a como se expresen), es decir:

$$\sum_{i=1}^n x_i = x_A + x_B + \dots + x_i + \dots + x_n = 1$$

$$\sum_{i=1}^n w_i = w_A + w_B + \dots + w_i + \dots + w_n = 1$$

NOTA:

En los textos comunes de ingeniería se utiliza la misma notación para la fracción de masa y molar (comúnmente el símbolo x), con lo que debe prestarse especial cuidado para no confundir cual tipo de expresión de concentración se usa. Además, es costumbre designar con "x" la fracción en fase líquida y con "y" la de fase vapor o gas.

1.C.4. VELOCIDADES DE FLUJO DE MATERIA

Dada una especie "i" que difunde en una mezcla, llamaremos como velocidad de la especie "i" respecto de ejes estacionarios (v_i), a la suma de las velocidades moleculares individuales en esta especie dividida por el número de moléculas contenidas en el mismo elemento de volumen considerado, o sea,

$$V_i = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}$$

Se define como velocidad media de masa de la mezcla de n componentes a la suma de las velocidades máscas individuales de cada componente dividido la densidad total de la

mezcla. Las velocidades másicas individuales corresponden al producto de la concentración de masa por la velocidad de cada componente, es decir,

$$\mathbf{V} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \sum_{i=1}^n w_i \mathbf{v}_i$$

El numerador de esta expresión es la velocidad local con que el total de la masa atraviesa la unidad de área, por lo tanto, la velocidad media de masa ($\mathbf{v}$) es equivalente a la velocidad de un fluido puro.

Se define como velocidad media molar de la mezcla de n componentes a la suma de las velocidades molares individuales de cada componente dividido la concentración total de la mezcla.

$$\mathbf{V}^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \mathbf{v}_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{v}_i$$

El numerador corresponde a la velocidad con que los moles atraviesan una sección transversal unitaria.

Las anteriores se refieren a **sistemas coordenados estacionarios**.

En general, para la difusión, interesa más la velocidad con que una especie se mueve respecto del total de las especies. Para esto, se deben definir velocidades relativas respecto a las velocidades medias de masa o molar, y que se conocen comúnmente como velocidades de difusión. De esta forma;

Velocidad de difusión de "i" respecto a $\mathbf{v}$ (de masa) = $\mathbf{v}_i - \mathbf{v}$

Velocidad de difusión de "i" respecto a $\mathbf{V}^*$ (molar) = $\mathbf{v}_i - \mathbf{V}^*$

Por ejemplo, para sistemas binarios (de dos componentes) se puede escribir;

$$\mathbf{V} = \frac{\rho_A \mathbf{V}_A + \rho_B \mathbf{V}_B}{\rho} = w_A \mathbf{V}_A + w_B \mathbf{V}_B$$

$$\mathbf{V}^* = \frac{c_A \mathbf{V}_A + c_B \mathbf{V}_B}{C} = x_A \mathbf{V}_A + x_B \mathbf{V}_B$$

Y las velocidades relativas serán;

$$v_A - v = v_A - (w_A v_A + w_B v_B) = v_A (1 - w_A) - v_B w_B = (v_A - v_B) w_B$$

$$v_A - v^* = v_A - (x_A v_A + x_B v_B) = v_A (1 - x_A) - v_B x_B = (v_A - v_B) x_B$$

Entonces, las “velocidades de difusión” representan el movimiento relativo de un componente “i” con relación al movimiento local del fluido.

Como se observa en las expresiones anteriores, las velocidades de difusión pueden representarse en función de la fracción de masa o de la fracción molar.

1.C.5. DENSIDADES DE FLUJO DE MATERIA

Las densidades de flujo de materia son magnitudes vectoriales que representan el transporte de una especie que atraviesa la unidad de área en la unidad de tiempo, expresada con base de masa o molar.

Estas densidades de flujo de materia pueden referirse a ejes estacionarios, a la velocidad media de masa o a la velocidad media molar.

Por lo tanto, no queda perfectamente establecida una densidad de flujo de materia mientras no se definan las unidades empleadas y el sistema coordenado de referencia.

En la tabla siguiente se resume la notación empleada más corrientemente.

Relativa a...	Densidad de flujo de...	Símbolo	Definición y relaciones
COORDENADAS ESTACIONARIAS	MASA	n	$n_i = \rho_i v_i$
	MOLAR	N	$N_i = c_i v_i = x_i c v_i$
VELOCIDAD MEDIA DE MASA	MASA	j	$j_i = \rho_i (v_i - v)$
	MOLAR	J	$J_i = c_i (v_i - v)$
VELOCIDAD MEDIA MOLAR	MASA	j^*	$j_i^* = \rho_i (v_i - v^*)$
	MOLAR	J^*	$J_i^* = c_i (v_i - v^*)$

Cualquiera de las anteriores permitiría tratar los problemas de difusión. No obstante, la Densidad de Flujo Molar respecto a la velocidad media de masa, y la Densidad de Flujo de Masa respecto a la velocidad media molar, al combinar concentraciones y velocidades de diferente índole no se usan.

Para sistemas de ingeniería, donde los equipos fijan el sistema coordenado, se utilizan las relativas a coordenadas estacionarias. Para el estudio de las velocidades de difusión se usa comúnmente la última.

Todas las anteriores no son independientes entre sí, de aquí que se pueden establecer relaciones entre las más comúnmente empleadas.

Así, la densidad de flujo de materia en base molar respecto a la velocidad media molar definida por,

$$J_i^* = c_i (v_i - v^*) = c_i v_i - c_i v^* = c_i v_i - \frac{c_i}{c} \sum_{j=1}^n c_j v_j$$

Recordando que,

$$c_i v^* = \sum_{j=1}^n c_j v_j$$

Además, la densidad de flujo de materia en base molar respecto de ejes estacionarios,

$$N_i = c_i v_i$$

$$J_i^* = N_i - x_i \sum_{j=1}^n c_j v_j$$

donde: $x_i = \frac{c_i}{c}$

$$N_j = c_j v_j$$

Quedando:

$$J_i^* = N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j$$

Luego, la densidad de flujo molar local es la diferencia entre la densidad de flujo molar (N_i) respecto de ejes estacionarios y la velocidad de transporte molar local de la especie "i" debido al flujo global de la mezcla.

Para mezclas binarias queda,

$$J_A^* = N_A - x_A (N_A + N_B)$$

Por otra parte, y teniendo en cuenta que la densidad de flujo molar (J_A^*) respecto de la velocidad media molar, es una magnitud relativa, la sumatoria de las correspondientes a cada componente en la mezcla es igual a cero.

Para una mezcla binaria, se puede escribir,

(componente A) $J_A^* = N_A - x_A (N_A + N_B)$

(componente B) $J_B^* = N_B - x_B (N_A + N_B)$

sumando, $J_A^* + J_B^* = (N_A + N_B) - (x_A + x_B)(N_A + N_B)$

por lo que queda, $J_A^* + J_B^* = 0$

Una condición que cumplen las mezclas binarias es, entonces, que las densidades de flujo de materia molar local de cada componente deben ser iguales y de distinto signo.

$$J_A^* = -J_B^*$$

1.C.6. LEY DE FICK DE LA DIFUSIÓN

Una ley experimental que describe la difusión de un componente en un sistema binario en régimen estacionario, es la llamada Ley de Fick, que viene dada por,

$$j_{Ay} = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dy} \quad (\text{Base másica})$$

La misma establece que la densidad de flujo de masa relativa a la velocidad media de masa (j_A) es proporcional al gradiente (negativo) de la concentración de masa de ese componente, siendo D_{AB} el "coeficiente de difusividad" de la mezcla binaria.

Esta ley expresa que el flujo de materia tendrá lugar cuando exista un gradiente de concentraciones, en forma análoga a las expresiones unidimensionales para el transporte de cantidad de moviendo y calor, tal como;

- Ley de Fick ($\rho = \text{cte}$) $J_{Ai} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx_j}$ Siendo $D_{AB} = D_{BA}$
- Ley de Newton ($\rho = \text{cte.}$) $\tau_{ij} = -\nu \frac{dpv_i}{dx_j}$
- Ley de Fourier $q_i = -\alpha \frac{d\rho C_p T}{dx_j}$

donde las dimensiones de los coeficientes son semejantes, es decir,

$$[\nu] \equiv [\alpha] \equiv [D_{AB}] \equiv \frac{L^2}{\theta}$$

Para la difusión en el espacio tridimensional, esta ley se puede escribir,

$$j_A = -\rho D_{AB} \nabla w_A \quad (\text{Base másica})$$

Las expresiones correspondientes en base molar de la ley de de Fick son;

$$J_{Ay}^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \equiv -cD_{AB} \frac{dx_A}{dy} \quad (\text{Unidimensional})$$

$$J_A^* = -D_{AB} \nabla c_A \equiv -cD_{AB} \nabla x_A \quad (\text{Espacial})$$

Una forma equivalente, respecto de ejes estacionarios, puede obtenerse a partir de las relaciones que se desarrollaron previamente, tal como,

$$J_A^* = N_A - x_A (N_A + N_B)$$

para mezclas binarias.

De aquí se puede escribir,

$$-cD_{AB} \nabla x_A = N_A - x_A (N_A + N_B)$$

Por lo que, la Densidad de Flujo Molar respecto de ejes estacionarios queda,

$$N_A = x_A (N_A + N_B) - cD_{AB} \nabla x_A$$

que expresa que la Densidad de Flujo de la especie A respecto de ejes estacionarios es el resultado de dos magnitudes vectoriales,

- (i) El vector que resulta del flujo global del fluido.
- (ii) El vector que resulta de la difusión (debida al gradiente de concentración) que se superpone al anterior.

En una mezcla binaria que se mueve respecto a ejes estacionarios con gradientes de concentración, la difusión será del mismo sentido que en uno de ellos (el que difunde a favor de la corriente) y de sentido contrario para el otro (el que difunde en contracorriente).

FORMAS EQUIVALENTES DE LA PRIMERA LEY DE FICK
DE LA DIFUSIÓN

Densidad de flujo	Gradiente	Forma de la primera ley de Fick
n_A	$\nabla \omega_A$	$n_A = -\omega_A(n_A + n_B) - \rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A$ (A)
N_A	∇x_A	$N_A = x_A(N_A + N_B) - c \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A$ (B)
j_A	$\nabla \omega_A$	$j_A = -\rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A$ (C)
J_A^*	∇x_A	$J_A^* = -c \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A$ (D)
J_A	∇x_A	$J_A = -\frac{c^2}{\rho} M_A M_B \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A$ (E)
J_A^*	$\nabla \omega_A$	$J_A^* = -\left(\frac{\rho^2}{c M_A M_B}\right) \mathcal{D}_{AB} \nabla \omega_A$ (F)
$c(v_A - v_B)$	∇x_A	$c(v_A - v_B) = -\frac{c \mathcal{D}_{AB}}{x_A x_B} \nabla x_A$ (G)

Los principios de la termodinámica irreversible indican que la fuerza impulsora apropiada para sistemas no-ideales es el gradiente de potencial químico, ya que un sistema alcanza el equilibrio químico o de composición cuando el potencial químico de cada componente alcanza el mismo valor en todo el sistema.

Por lo tanto podemos escribir;

$$J_{Ay}^* = -L_{AB} \frac{d\mu_A}{dy}$$

Donde;

- L_{AB} es el coeficiente fenomenológico (factor de proporcionalidad)
- μ_A potencial químico del componente A

Este potencial químico se relaciona con la actividad, ya que por la termodinámica podemos escribir;

$$d\mu_A = RT d(\ln a_A)$$

siendo;

- a_A la actividad del componente A

A su vez, la actividad se puede expresar como función de la fracción molar por la relación siguiente, en la cual γ_A es el coeficiente de actividad.

$$a_A = \frac{\gamma_A c_A}{c} = \gamma_A x_A$$

Se considera que el estado normal o estándar, para el cual la actividad es la unidad, es el correspondiente al componente A puro, o sea, $x_A = 1$.

El coeficiente de actividad para el estado normal tiende a la unidad cuando la fracción molar tiende a uno, y en el caso de soluciones ideales, el coeficiente de actividad es la unidad para todo valor de fracción molar de A.

Reemplazando, el gradiente de potencial químico puede expresarse en relación a las anteriores, de las formas;

$$\frac{d\mu_A}{dy} = RT \left(\frac{d \ln \gamma_A}{dy} + \frac{d \ln x_A}{dy} \right)$$

$$\frac{d\mu_A}{dy} = \frac{RT}{x_A} \left(x_A \frac{d \ln \gamma_A}{dx_A} + 1 \right) \frac{dx_A}{dy}$$

Y, de esta última se puede obtener,

$$J_{Ay}^* = - \frac{L_{AB} RT}{x_A} \left(x_A \frac{d \ln \gamma_A}{dx_A} + 1 \right) \frac{dx_A}{dy}$$

La relación entre el coeficiente de actividad y la fracción molar se puede hallar para sistemas no-ideales por métodos termodinámicos, y por lo tanto, el término entre paréntesis puede calcularse en función de la composición a presión y temperatura definidas.

En sistemas ideales, la derivada del coeficiente respecto de la fracción molar $\frac{d(\ln \gamma_A)}{dx_A}$ es siempre cero, y entonces;

$$J_{Ay}^* = - \frac{L_{AB} RT}{x_A} \frac{dx_A}{dy}$$

que comparada con la forma apropiada de la Ley de Fick permite obtener,

$$L_{AB} = \frac{D_{AB} \cdot c_A}{RT}$$

Cuando la concentración molar es constante, quedará entonces;

$$J_{Ay}^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$$

Cuando la concentración de masa es constante;

$$j_A = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dy}$$

Por lo tanto, el coeficiente fenomenológico es una alternativa al uso de la difusividad, y en alguna literatura es así usado.

No obstante, por ejemplo, para gases ideales la difusividad binaria varía muy ligeramente con la composición, mientras que L_{AB} (ver ecuación) es proporcional a la fracción molar, y por lo tanto no es útil en esta situación.

Para gases no-ideales, líquidos y sólidos no se encuentra ninguna fórmula de la Ley de Fick que asegure un coeficiente de difusión razonablemente constante.

Por lo tanto, las formas más sencillas de la ley de Fick son las más prácticas, aceptando el hecho de que D_{AB} varía ocasionalmente en gran medida con la composición.

Al igual que la viscosidad y la conductividad térmica, la difusividad es función de la temperatura y la presión.

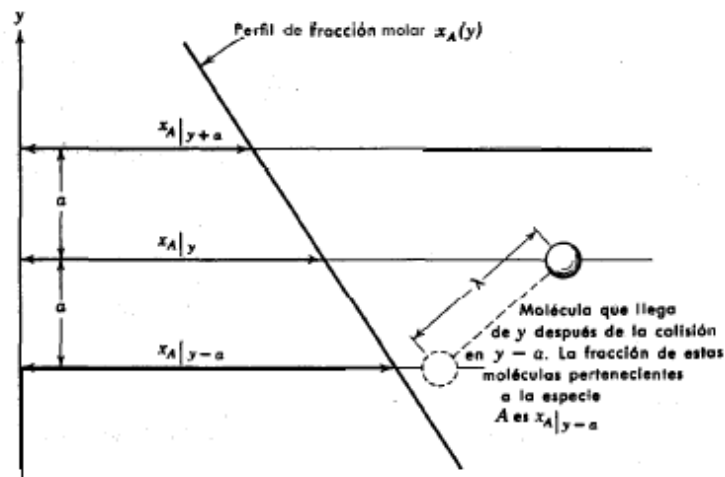
1.C.7. TEORIA DE LA DIFUSION ORDINARIA

1.C.7.1. GASES

▪ **TEORÍA DE LA ESFERA RÍGIDA:**

Utilizaremos idéntico modelo simple de gas ideal desarrollado anteriormente para viscosidad y conductividad térmica. A tal fin consideremos el gas compuesto de moléculas iguales, pero de las especies A y A*, considerando que tienen iguales masas, tamaño y forma, y donde los gradientes de temperatura, presión y velocidad son pequeños,

Para determinar la difusividad (D_{AB}), tomamos el movimiento de la especie A en la dirección de “y” y debido a un gradiente de concentración molar (dx_A/dy), cuando la mezcla en conjunto se mueve en la dirección “y” con la velocidad media molar (V_y^*), y las moléculas con la velocidad media molecular $\bar{u}$ prevista por la teoría cinética.



La densidad de flujo molar (N_{Ay}) de la especie A, a través del plano situado en coordenada “y” se obtendrá mediante la diferencia de las que lo cruzan en el sentido del eje positivo ($y\uparrow$) y restando de las que lo cruzan en el sentido negativo del eje ($y\downarrow$), además del movimiento global del gas originado por el movimiento a la velocidad media molar (V_y^*).

Luego;

$$\text{Densidad de flujo molar global} = \frac{n}{N} x_A v_y^*$$

$$\text{Densidad local en sentido positivo} = \frac{1}{6} \frac{n}{N} x_A \bar{U} \Big|_{y-\lambda}$$

$$\text{Densidad local en el sentido negativo} = \frac{1}{6} \frac{n}{N} x_A \bar{U} \Big|_{y+\lambda}$$

La densidad de Flujo Molar respecto de los ejes estacionarios (N_{Ay}) será entonces,

$$N_{Ay} = \frac{n}{N} \left[x_A v_y^* + \frac{\bar{U}}{6} (x_A \Big|_{y-\lambda} - x_A \Big|_{y+\lambda}) \right]$$

Siendo;

- $\bar{N}$ Número de Avogadro
- n la conc. Molecular total

y donde los perfiles de concentración vienen representados por las expresiones:

$$x_A \Big|_{y-\lambda} = x_A \Big|_y - \lambda \frac{dx_A}{dy}$$

$$x_A \Big|_{y+\lambda} = x_A \Big|_y + \lambda \frac{dx_A}{dy}$$

De estas se puede escribir;

$$N_{Ay} = \frac{n}{N} \left\{ x_A v_y^* + \frac{\bar{U}}{6} \left[(x_A \Big|_y - \lambda \frac{dx_A}{dy}) - (x_A \Big|_y + \lambda \frac{dx_A}{dy}) \right] \right\}$$

Y también

$$N_{Ay} = c \left[x_A v_y^* - \frac{\bar{U}}{3} \lambda \frac{dx_A}{dy} \right]$$

Recordando que $c = \frac{n}{N}$

Se obtiene de la forma unidimensional de la Ley de Fick,

$$N_{Ay} = x_A c v_y^* - \frac{\bar{U}}{3} \lambda c \frac{dx_A}{dy}$$

Siendo D_{AA^*} la autodifusividad o difusividad binaria de la misma especie, correspondiendo a,

$$D_{AA^*} = \frac{1}{3} \bar{U} \lambda$$

y concluyendo que la autodifusividad es el coeficiente de transporte de materia, equivalente a la difusividad térmica y la viscosidad cinemática. En esta teoría, los coeficientes son los mismos.

De la teoría cinética, la velocidad y el recorrido libre medio pueden expresarse como,

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

y teniendo en cuenta la ley de los gases ideales,

$$P = cRT = nKT$$

se puede obtener la expresión de la autodifusividad

Reemplazando las anteriores en la expresión de la difusividad binaria de la misma especie o autodifusividad;

$$D_{AA^*} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8KT}{\pi m_A}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_A^2 n}$$

Quedando entonces;

$$D_{AA^*} = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \frac{1}{P d_A^2} \sqrt{\frac{K^3 T^3}{m_A}} \quad (\text{Autodifusividad de esferas rígidas})$$

Para la difusividad binaria de esferas rígidas de distinta masa y diámetro, se puede escribir una expresión similar que complete esta situación obteniendo;

$$D_{AB} = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \frac{\sqrt{K^3 T^3}}{P} \frac{\sqrt{\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B}}}{\left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)^2} \quad (\text{Difusividad binaria de esferas rígidas})$$

Las anteriores predicen que la difusividad;

1. Varía inversamente con la presión, comprobando experimentalmente que es válido hasta unas 10 atm.

2. Aumenta potencialmente (1,5) con la temperatura (sólo cualitativamente correcto).

▪ **TEORÍA DE LA COLISIÓN:**

Teniendo en cuenta la interacción molecular, las expresiones anteriores deberán ser modificadas para tener en cuenta la misma.

Así, se puede escribir;

$$cD_{AB} = 2,2646 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{T(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}}$$

O también de la ley de gases ideales,

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}}$$

Siendo;

- D_{AB} la difusividad binaria en cm^2/seg .
- T temperatura de la mezcla en $^{\circ}\text{K}$.
- p presión de la mezcla gaseosa en atms. Abs.
- σ_{AB} diámetro de colisión –promedio- en $^{\circ}\text{A}$
- $\Omega_{D_{AB}}$ la integral de colisión para moléculas de A y B, adimensional, que predice la función de Lennard-Jones.
- c la concentración molar total de la mezcla en mol/cm^3

Los parámetros se deben determinar de las siguientes formas;

- Diámetro de colisión de la mezcla
$$\sigma_{AB} = \frac{(\sigma_A + \sigma_B)}{2}$$
- Mínimo potencial de la mezcla
$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

La difusividad binaria (D_{AB}) así calculada tiene una desviación media del 6% si los parámetros fueron obtenidos de datos de viscosidad y de hasta el 10% si fueron estimados de datos de temperatura de ebullición.

1. A altas temperaturas la difusividad aumenta aproximadamente con la potencia 2 de T .
2. A temperaturas muy elevadas aumenta aprox. Con la potencia 1,65 de T .

3. Para esferas rígidas, la integral de colisión es la unidad a cualquier temperatura y se obtiene la expresión correspondiente a esferas rígidas
4. Las anteriores se han deducido para gases monoatómicos no-polares, aunque se aplican también a gases poliatómicos no polares.

▪ **RELACIÓN ENTRE VISCOSIDAD Y DIFUSIVIDAD**

Para la autodifusión de moléculas idénticas del mismo peso molecular M_A , de la teoría de la colisión se puede escribir;

$$cD_{AA^*} = 3.2027 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{T/M_A}}{\sigma_A^2 \Omega_\mu}$$

y recordando la expresión de la viscosidad;

$$\mu = 2.6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$$

Comparando ambas expresiones, se obtiene la relación;

$$\frac{\mu}{cD_{AA^*}} = cte \cdot M \frac{\Omega_{D_{AA^*}}}{\Omega_\mu}$$

siendo; $\rho = c \cdot M$ y $cte = \frac{2.6693 \cdot 10^{-5}}{3.2027 \cdot 10^{-5}} = \frac{5}{6}$

Por lo tanto, para gases monoatómicos a baja presión, la viscosidad cinemática y la difusividad son del mismo orden y magnitud.

Para mezclas binarias de gases monoatómicos, la viscosidad cinemática depende de la composición, aunque la relación se encuentra entre 0,2 y 5,0 para la mayoría de los sistemas binarios.

El término ν/D_{AB} se conoce con el nombre de Número de SCHMIDT, e indica la misma relación entre la transferencia de materia y la cantidad de movimiento que el Número de Prandtl entre transferencia de calor y cantidad de movimiento.

▪ **ECUACIONES SEMI-EMPÍRICAS**

Basándose en la teoría de la colisión, pero alterándola en parte para obtener un buen ajuste estadístico con los datos experimentales disponibles, Fuller, Schettler y Giddings proponen;

$$D_{AB} = \frac{0.001 \cdot T^{1.75} \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P \left[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right]}$$

Siendo v los volúmenes atómicos de difusión. Para obtener el volumen de una molécula se determina por su fórmula química y de los valores dados en la tabla siguiente. Para los gases corrientes se usa la parte inferior de la tabla.

Estos valores difieren algo de los volúmenes de LE BAS de la bibliografía (p.ej., consultar los valores en Perry).

A. Incrementos de volúmenes atómicos y estructurales de difusión			
C	16.5	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17.0
O	5.84	Anillo aromático	-20.2
(N)	5.69	Anillo heterocíclico	-20.2
B. Volúmenes de difusión para moléculas simples, $\sum v$			
H ₂	7.07	CO	18.9
D ₂	6.70	CO ₂	26.9
He	2.88	N ₂ O	35.9
N ₂	17.9	NH ₃	14.9
O ₂	16.6	H ₂ O	12.7
Aire	20.1	(CCl ₂ F ₂)	114.8
Ar	16.1	(SF ₆)	69.7
Kr	22.8	(Cl ₂)	37.7
(Xe)	37.9	(Br ₂)	67.2
		(SO ₂)	41.1

NOTA: Los paréntesis indican que el valor dado se basa sólo en unos cuantos puntos dato.

▪ DIFUSIÓN EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

La siguiente ecuación se usa para estimar la difusividad de un componente en una mezcla gaseosa, partiendo de los coeficientes binarios entre el componente en cuestión y cada uno de la mezcla.

$$D_{A,1,2,\dots,n} = \frac{1-y_A}{\frac{y_1}{D_{A,1}} + \frac{y_2}{D_{A,2}} + \dots + \frac{y_n}{D_{A,n}}}$$

Siendo:

- $D_{A,1,2,\dots,n}$ difusividad del componente A en la mezcla de N componentes
- D_{Ai} difusividad binaria entre a e i.
- y_i fracción molar del componente i

Esta ecuación se recomienda cuando no se dispone de datos experimentales, y se estima que se adiciona un 5% de error al correspondiente a la difusividad binaria.

1.C.7.2. LÍQUIDOS

No existe una teoría rigurosa para la difusión en los líquidos, pese a la importancia de muchas operaciones de la separación que se realiza en fase líquida. Existen dos teorías destacables sobre el orden de magnitud de la difusividad en los líquidos; la teoría de la velocidad de Eyring y la hidrodinámica.

En la teoría de Eyring se considera que las moléculas del líquido forman una estructura cuasi-cristalina, tal como una configuración cúbica, en las cuales existen algunas posiciones vacantes. Para que un átomo salte de una posición a otra debe sobrepasar una cierta barrera de energía, es decir, alcanzar un estado activado. La difusión ocurre porque existen más átomos activados en la región de mayor concentración.

Esta teoría conduce a la siguiente relación entre la autodifusividad y el coeficiente de viscosidad;

$$\frac{D_{AA}\mu_B}{KT} = \left(\frac{\bar{N}}{\bar{V}_A} \right)^{1/3}$$

siendo;

- $\bar{N}$ el número de Avogadro
- $\bar{V}_A$ el volumen molar
- K la constante de Boltzmann
- T la temperatura en Kelvin

En la teoría hidrodinámica, la difusividad se relaciona con la fuerza que actúa sobre una esfera que se mueve en un medio continuo, que se calcula de la ley de Stokes. La expresión se conoce como Ecuación de Stokes-Einstein, quedando de la forma;

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = F(V)$$

donde, $F(V)$ es una función del volumen molecular V de la mezcla.

Se demuestra que esta función es inversamente proporcional al radio de la molécula que difunde.

Para la autodifusión de moléculas dispuestas en una red cúbica, cuya distancia entre centros es $2R_A$, se puede escribir;

$$2 \cdot R_A = \left(\frac{V_A}{N} \right)^{1/3}$$

Y entonces

$$\frac{D_{AA}\mu_A}{KT} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{N}{V_A} \right)^{1/3}$$

Esta expresión predice la autodifusión de numerosos líquidos con un error medio del 12%, comprendiendo a compuestos polares, sustancias asociadas, metales líquidos y azufre fundido.

Basados en las anteriores, Wilke y Chang desarrollan una correlación que expresa el coeficiente de difusión de una mezcla binaria para bajas concentraciones del soluto A, válida para solutos no-disociados con error máximo del 10%.

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}}$$

siendo;

- D_{AB} la difusividad binaria en cm^2/seg
- V_A el volumen molar del soluto A, como líquido en P. Eb., en cm^3/mol
- μ viscosidad de la solución, en ctp.
- T temperatura de la solución, en $^\circ\text{K}$
- M_B peso molecular del solvente, en gr/mol
- ψ_B parámetro de asociación del solvente, adimensional, que vale: 2,6 para agua; 1,9 para metanol; 1,5 para etanol y 1,0 para benceno, éter, heptano y todos los hidrocarburos en general.

El volumen molar a la temperatura de ebullición, si no se conoce, puede obtenerse a partir de los volúmenes de Le Bas.

1.C.7.3. SÓLIDOS

Un componente de un sólido difundirá a través de otro a una velocidad moderada, si existe un gradiente de concentración apropiado y la temperatura es lo suficientemente elevada.

Los átomos de un sólido cristalino están situados en ciertas posiciones fijas, vibrando sobre su posición de equilibrio y ocasionalmente su intensidad de vibración es la suficiente para que escape del lugar original hacia una posición adyacente, necesitando una energía de activación para saltar desde una posición hacia otra, atravesando una barrera de energía.

Cualquier átomo puede saltar en cualquier posible dirección de la estructura, pero los átomos de impurezas o soluto en la región de mayor concentración son más frecuentes que en la región de menor concentración y por lo tanto la difusión ocurre en el sentido de la disminución de concentraciones.

La distancia que ha recorrido un átomo en la dirección del gradiente negativo de concentración es una fracción minúscula de la distancia total recorrida en sus desplazamientos. La difusión puede presentarse entonces bajo la forma típica de un proceso activado,

$$D_{AB} = A \cdot e^{-E/RT}$$

Los efectos de la difusión son importantes en metalurgia, como el caso del “carburado” del hierro, y en algunos procesos químicos donde la velocidad de reacción está determinada por la difusión sólida. También en catálisis heterogénea, donde la velocidad de reacción es controlada por la difusión de un gas a través de un sólido poroso.

1.C.8. VARIACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD CON PRESIÓN Y TEMPERATURA

La difusividad binaria es una función de presión, temperatura y composición, mientras que la viscosidad y conductividad de un fluido puro son solo funciones de la temperatura y la presión.

Los datos experimentales de la difusividad binaria son limitados, y las correlaciones se basan más en la teoría que en la experiencia.

Para mezclas gaseosas binarias a baja presión, la difusividad disminuye con el aumento de presión, aumenta con la temperatura y es casi independiente de la composición.

De acuerdo a los resultados de la teoría cinética y de la ley de los estados correspondientes, se ha propuesto la siguiente para estimar a baja presión.

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

donde;

- D_{AB} difusividad binaria en cm^2/seg
- p presión en atmósferas absolutas
- T temperatura en $^\circ\text{K}$
- M_A y M_B pesos moleculares de "A" y "B"
- T_{CA} y T_{CB} temperaturas críticas de "A" y "B" en $^\circ\text{K}$
- P_{CA} y P_{CB} presiones críticas en atms. abs.
- Las constantes "a" y "b" adoptan los siguientes valores;

Gases no-polares

$$a=2,745 \times 10^{-4}$$

$$b= 1,823$$

Agua con gas no-polar

$$a= 3,64 \times 10^{-4}$$

$$b= 2,334$$

El error es del orden del 8%, excepto en sistemas con hidrógeno y helio que da errores mayores, y no se ensayó con aire, con otro gas.

Como a presiones elevadas D_{AB} no disminuye linealmente con la presión, la estimación se puede realizar con la figura de la página siguiente, que está basada en muy pocos datos y que tiene una confiabilidad del 50%.

La ordenada es el producto de presión-difusividad a las condiciones dadas sobre el producto presión-difusividad a igual temperatura pero baja presión.

La absisa corresponde a la presión reducida y las curvas paramétricas son de temperatura reducida. Se deben utilizar unidades consistentes, teniendo en cuenta en que al tratarse de una mezcla, las constantes son presión y temperatura pseudocríticas.

Si no se dispone de datos experimentales de difusividad binaria, se puede usar la ecuación de estimación a baja presión anterior, o más correctamente la ecuación basada en la teoría de la colisión, para evaluar el producto de presión-difusividad a la presión $(pD_{AB})^0$ atmosférica.

