MI3010 — Guía de estudio Transferencia de masa

Christian Ihle Leandro Voisin

Ver. 0.2.10

Contenido

1	Intr	roducción	2	
2	Bib	oliografía	2	
3 Primera ley de Fick				
	3.1	Definición	2	
	3.2	Convención de signo	3	
	3.3	Algunos ejemplos del coeficiente de difusión	3	
	3.4	Estimación de coeficientes de difusión	4	
		3.4.1 Modelo de Slattery & Bird	5	
		3.4.2 Modelo de Chapman-Enskog	5	
		3.4.3 Modelo de Wilke-Chang	5	
4	Ecu	ación de transporte para la especie A	6	
5	\mathbf{Seg}	gunda ley de Fick	7	
6	El c	concepto de velocidad de mezcla y flujo combinado	8	
	6.1	Velocidades de mezcla	8	
	6.2	$D_{in} = D_{n,i}$ on more lass binarias	0	
	-	$D_{AB} - D_{BA}$ en mezeras binarias $\dots \dots \dots$	0	
	6.3	$D_{AB} = D_{BA}$ en mezcias binarias \dots Transporte másico y molar convectivo \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots	8 8	
	$6.3 \\ 6.4$	$D_{AB} = D_{BA}$ en mezcias ofinanas $\dots \dots \dots$	8 10	
	6.3 6.4	$D_{AB} = D_{BA}$ en mezcias omarias Transporte másico y molar convectivo Condiciones de borde 6.4.1 Concentración constante	8 10 10	
	6.3 6.4	$D_{AB} = D_{BA}$ en mezcias binariasTransporte másico y molar convectivoCondiciones de borde6.4.1Concentración constante6.4.2Flujo constante	8 10 10 11	
	6.3 6.4	$D_{AB} = D_{BA}$ en mezcias omanasTransporte másico y molar convectivoCondiciones de borde $6.4.1$ Concentración constante $6.4.2$ Flujo constante $6.4.3$ Materiales en contacto	8 10 10 11 11	
	6.3 6.4	$D_{AB} = D_{BA}$ en mezcias omanasTransporte másico y molar convectivoCondiciones de borde $6.4.1$ Concentración constante $6.4.2$ Flujo constante $6.4.3$ Materiales en contacto $6.4.4$ Condición de borde convectiva	8 10 10 11 11 12	

7	Ley de Henry	13
8	Difusión contracorriente en gases y líquidos	14
9	Difusión de masa en estado estacionario en 3 dimensiones	15
10	Difusión con un componente convectivo	16
11	Transferencia de masa impermanente	18
12	Transferencia de masa por convección	22

1 Introducción

La transferencia de masa es un componente esencial en la industria química y de procesos en general. En particular, los conceptos de transferencia de masa se aplican a operaciones clave, tales como separación y purificación.

Es posible ejemplificar los procesos de transferencia de masa a través de una cápsula de petri, a la que se le agrega una gota de tinta. Como resultado, se observará una mancha que avanza lentamente, de manera radial, tiñendo el agua. El proceso ocurre en ausencia de la fuerza de gravedad, y el resultado es por un mecanismo físico llamado *difusión*. Es posible relacionar el color observado (en escala de grises) con la concentración de la tinta en el agua. Por otro lado, si si se empleara una espátula para mezclar la tinta en el agua, este mecanismo sería mucho más eficiente. En este caso de habla de *difusión forzada*. Otro mecanismo de difusión similar a éste es el difusión de calor, revisado en el capítulo anterior.

2 Bibliografía

Bird, sección 17.1, 18.1 y 18.2

3 Primera ley de Fick

3.1 Definición

Cuando la concentración de la especie que difunde es muy baja o la mezcla es equi-molar, en analogía con la ley de Fourier, la primera ley de Fick, que describe la difusión de masa de la especie A en B, a través del flujo másico molecular por unidad de área, \mathbf{j}_A , como:

$$\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \boldsymbol{\nabla} \lambda_A, \tag{3.1}$$

en que λ_A es la concentración másica de la especie $A\left(=\frac{\text{masa de la especie }A}{\text{masa total}}\right)$, D_{AB} es el coeficiente de difusión de la especie A en B (en el sistema SI, $[D_{AB}] = \text{m}^2/\text{s y } [\mathbf{j}_A] = \text{kg/m}^2\text{s}$) y ρ la densidad de la mezcla. En general, λ_A es una función del espacio y del tiempo.

En el caso particular de una dimensión (difusión en la dirección y), se tiene:

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{\mathrm{d}\lambda_A}{\mathrm{d}y} \tag{3.2}$$

3.2 Convención de signo

Recordando que el vector gradiente de concentración representa la dirección de máximo crecimiento del campo de concentración en el punto de interés, el signo menos da cuenta de que el flujo de masa, por convención, es positivo cuando la concentración decrece. En otras palabras, el flujo de la especie A es positivo cuando ésta *sale* del volumen de control.

3.3 Algunos ejemplos del coeficiente de difusión

En la tabla 1 hay una serie de órdenes de magnitud de coeficientes de difusión.

Sistema	Difusividad (m^2/s)
gas-gas líquido-líquido líquido-sólido gas-sólido sólido-sólido	$\begin{array}{c} 10^{-5} \text{ a } 10^{-6} \\ 10^{-9} \text{ a } 10^{-11} \\ 10^{-9} \text{ a } 10^{-11} \\ 10^{-11} \text{ a } 10^{-14} \\ 10^{-19} \text{ a } 10^{-34} \end{array}$

Tabla 1: Rangos de órdenes de magnitud de difusividad

Ejercicio 3.1: Compare los valores de las difusividades mostradas en la tabla 1 con la viscosidad dinámica del agua, la difusividad térmica del aire y del agua.

Por otro lado, se sabe que el coeficiente de difusión es una función de la temperatura. Para el caso de sólidos, su dependencia está normalmente descrita como (*ecuación de Arrhenius*):

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),\tag{3.3}$$

donde E_A (kJ/mol) es la energía de activación, R = 8.314 J/mol K es la constante de los gases y T (K) es la temperatura absoluta de la mezcla. En la tabla 2 se muestra una serie de valores para algunos metales sólidos. En la tabla 3 se presentan algunos valores de la difusividad D_{AB} para pares de gases.

Metal	$D_0 \ { m cm}^2/{ m s}$	$E_A m kJ/mol$	$D \ { m cm}^2/{ m s} \ { m a} \ 20^{\circ}{ m C}$	$D \ { m cm^2/s} \ { m a} \ 500^{\circ}{ m C}$
Al	0.047	123	5.5×10^{-24}	2.3×10^{-10}
Co	0.83	284	1.9×10^{-51}	5.3×10^{-20}
Cr	970	435	2.7×10^{-75}	3.9×10^{-27}
α -Fe	2.0	239	4.9×10^{-43}	1.4×10^{-16}
γ -Fe	0.49	284	1.1×10^{-51}	3.2×10^{-20}
Pt	0.33	285	5.1×10^{-52}	1.8×10^{-20}
Si	20	424	5.5×10^{-75}	4.5×10^{-28}

Tabla 2: Valores de D_0 y E_A para algunos metales sólidos

Tabla 3: Valores experimentales para la difusividad de algunos pares de gases.

Gas	$T^{\circ}C$	D_{AB} cm ² /s
CO_2 - N_2O	0	0.096
$\rm CO_2$ - $\rm CO$	0	0.139
$\rm CO_2$ - $\rm N_2$	0	0.144
$\operatorname{Ar-O}_2$	20	0.2
H_2O-N_2	25	0.259
H_2 - CH_4	25	0.726

3.4 Estimación de coeficientes de difusión

Para líquidos y sólidos, el coeficiente de difusión depende fuertemente de la concentración y, generalmente, se incrementa con la temperatura (tabla 2). Para mezclas binarias de gases a baja presión, D_{AB} es inversamente proporcional a la presión, aumenta con la temperatura y es casi independiente de la concentración para un par dado. Para gases a baja presión, D_{AB} depende de la temperatura del par dado según los modelos empíricos como los mostrados en las secciones siguientes:

3.4.1 Slattery & Bird¹

$$\frac{pD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{1/3}(T_{cA}T_{cB})^{5/12}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}} = a\left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}}\right)^b,$$
(3.4)

con D_{AB} en cm²/s, p en atm y T en K. Los valores de a y b son 2.745×10^{-4} y 1.823, respectivamente, para gases no polares (excluyendo H₂ y He) y 3.64×10^{-4} y 2.334, respectivamente, para mezclas entre H₂O y gases no polares. Los valores de p_{cA} , p_{cB} , T_{cA} y T_{cB} se encuentran en la tabla E.1 del libro de Bird y dependen de los componentes involucrados.

3.4.2 Chapman-Enskog

Este modelo está basado en teoría cinética de difusión.

$$D_{AB} = 1.8583 \times 10^{-3} \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \frac{1}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}},$$
(3.5)

con D_{AB} en cm²/s, p en atm y T en K y σ_{AB} en Å. $\Omega_{D,AB}$ es la integral de colisión. Es función de la temperatura adimensional kT/ε_{AB} . Algunos valores están en la tabla E.2 del libro de Bird. Por otro lado σ_{AB} y ε_{AB} se expresan en función de los parámetros Lenard-Jones σ y ε :

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} \left(\sigma_A + \sigma_B \right) \tag{3.6}$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}.\tag{3.7}$$

También es posible encontrar en la tabla E.2 del libro de Bird valores para éstos.

3.4.3 Wilke-Chang

Esta es una relación empírica para soluciones diluidas de A en B

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{\varphi_B M_B T}}{\mu \tilde{V}_A^{0.6}},$$
(3.8)

con D_{AB} en cm²/s, T en K y μ en cP. \tilde{V}_A es el volumen molar, en cm³/mol y φ_B es un parámetro de asociación y depende del solvente (2.6 para el agua).

 $^{^{1}}AIChE J. 4, 137-142 (1958)$

4 Ecuación de transporte para la especie A

Como en el caso de transferencia de calor, es posible tener transferencia de masa en un fluido en movimiento. Por otro lado, la masa de las especies $A ext{ y } B$ en un volumen de control arbitrario de masa $\mathcal{M} = \rho \mathcal{V}$ se puede escribir como:

$$d\mathcal{M}_A = \lambda_A d\mathcal{M} = \rho \lambda_A d\mathcal{V} \tag{4.1}$$

$$d\mathcal{M}_B = \lambda_B d\mathcal{M} = \rho \lambda_B d\mathcal{V} \tag{4.2}$$

$$d\mathcal{M} = d\mathcal{M}_A + d\mathcal{M}_B, \tag{4.3}$$

donde ρ es la densidad de la mezcla y \mathcal{V} el volumen de control. Se define la velocidad másica promedio de mezcla para un sistema binario como:

$$\mathbf{v} = \lambda_A \mathbf{v}_A + \lambda_B \mathbf{v}_B,\tag{4.4}$$

en que \mathbf{v}_A es la velocidad de la especie A y \mathbf{v}_B es la velocidad de la especie B, ambas respecto de un sistema de coordenadas fijo. Visto de esta forma, \mathbf{v} corresponde a un promedio ponderado de ambas velocidades, en un elemento de control infinitesimal.

Ejercicio 4.1: Muestre que si las especies $A \ y \ B$ se desplazan aproximadamente con la misma velocidad, entonces la velocidad promedio es aproximadamente la velocidad de la especie A. Ind.: defina la velocidad relativa $\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$ y obtenga lo pedido.

Empleando el teorema de transporte de Reynolds sobre un volumen de control, se obtienen las siguientes expresiones de la derivada material de la masa total de las especies $A \ge B^2$:

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} \int_{\mathrm{VC}} \rho \lambda_A \,\mathrm{d}V = \int_{\mathrm{VC}} \frac{\partial}{\partial t} \rho \lambda_A \mathrm{d}V + \int_S \rho \lambda_A \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} \mathrm{d}S \tag{4.5}$$

En este caso, \mathbf{v} es la velocidad promedio de la mezcla en el borde del volumen de control. Aplicando el teorema de la divergencia al segundo término de (4.5), se llega a:

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} \int_{\mathrm{VC}} \rho \lambda_A \,\mathrm{d}V = \int_{\mathrm{VC}} \left[\frac{\partial \rho \lambda_A}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\rho \lambda_A \mathbf{v}) \right] \mathrm{d}V. \tag{4.6}$$

Hasta ahora lo único que se ha hecho es desarrollar el teorema de transporte de Reynolds aplicado a la variable intensiva $\rho\lambda_A$. Tal como ocurre tanto en mecánica de fluidos como en transferencia de calor, se requiere información adicional para expresar la derivada material en (4.5) en términos de la fenomenología que gobierna el problema. En este caso, la masa de la especie A varía, para un observador siguiendo el volumen de control (esto es, en descripción lagrangiana), de acuerdo dos posibilidades:

Flujo de masa *difusivo* a través de las caras: Este proceso ocurre por el mecanismo molecular descrito a través de la primera ley de Fick (3.1).

²Para el caso de la especie B la derivación es análoga al caso A.

Presencia de una reacción química: El efecto de una reacción química es convertir masa de la especie A en la especie B, en el volumen de control. Según el principio de conservación de masa, la masa total se conserva.

Ambos casos se pueden escribir como:

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} \int_{\mathrm{VC}} \rho \lambda_A \,\mathrm{d}V = -\int_S \mathbf{j}_A \cdot \hat{\mathbf{n}} \mathrm{d}S + \int_{\mathrm{VC}} \rho r_{AB} \mathrm{d}V.$$
(4.7)

El signo menos en el primer término del lado derecho es consistente con la convención de signo adoptada en (3.1) (flujo de masa positivo hacia fuera del volumen de control). Aplicando el teorema de la divergencia al primer término del lado derecho de (4.7), se obtiene:

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} \int_{\mathrm{VC}} \rho \lambda_A \,\mathrm{d}V = -\int_{\mathrm{VC}} \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j}_A \,\mathrm{d}V + \int_{\mathrm{VC}} \rho r_{AB} \mathrm{d}V. \tag{4.8}$$

Reemplazando esta expresión por el lado izquierdo de (4.5), notando que $\nabla \cdot (\rho \lambda_A \mathbf{v}) = \rho \lambda_A \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho \lambda_A) = \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho \lambda_A)$ (mezcla incompresible), suponiendo que la densidad total y la difusividad de masa se mantienen constantes, se obtiene, usando (3.1), la siguiente ecuación para el transporte de la especie A en la especie B:

$$\frac{\partial \lambda_A}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\nabla} \lambda_A = D_{AB} \nabla^2 \lambda_A + r_{AB}.$$
(4.9)

Ejercicio 4.2: Rehaga los pasos anteriores para deducir la expresión (4.9).

Esta ecuación se llama comúnmente de advección-difusión, puesto que las concentración local de la especie A se ve alterada por la dinámica del flujo (segundo término del lado izquierdo) y, simultáneamente, por un proceso de difusión molecular, dado por el primer término del lado derecho.

Ejercicio 4.3: Expanda la expresión (4.9) en coordenadas cartesianas, cilíndricas y esféricas.

5 Segunda ley de Fick

De (4.9), se encuentra que cuando $\mathbf{v} = 0$ (el fluido se encuentra en reposo) y en ausencia de reacciones químicas, entonces el problema se transforma en uno puramente difusivo:

$$\frac{\partial \lambda_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 \lambda_A. \tag{5.1}$$

La ecuación (5.1) se llama comúnmente segunda ley de Fick. En el caso particular de difusión molecular de masa en una dimensión (en la dirección x), se tiene:

$$\frac{\partial \lambda_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 \lambda_A}{\partial x^2} \tag{5.2}$$

Ejercicio 5.1: ¿Cómo es el perfil de concentración en régimen permanente y cuando $\mathbf{v} = 0$?

6 El concepto de velocidad de mezcla y flujo combinado

6.1 Velocidades de mezcla

A partir de la definición de velocidad másica promedio (4.4), el flujo unitario de masa puede ser definido de manera general como:

$$\mathbf{j}_A = -\rho \lambda_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}) \tag{6.1}$$

$$\mathbf{j}_B = -\rho \lambda_B (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}) \tag{6.2}$$

Ejercicio 6.1: Muestre que, con las definiciones anteriores,

$$\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = 0 \tag{6.3}$$

Para un sistema multicomponente se adoptan las siguientes definiciones:

 \mathbf{v}_A : Velocidad de una especie A respecto de un sistema de coordenadas fijo

 $\mathbf{v} = \sum_{i=1}^{N} \varpi_i \mathbf{v}_i$: velocidad másica promedio $\mathbf{v}^* = \sum_{i=1}^{N} x_i \mathbf{v}_i$: velocidad molar promedio (x_i es la fracción molar de la especie i) $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}$: velocidad de difusión de la especie A respecto de la velocidad másica promedio $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^*$: velocidad de difusión de la especie A respecto de la velocidad molar promedio.

6.2 $D_{AB} = D_{BA}$ en mezclas binarias

Se cumple que en una mezcla binaria el coeficiente de difusión de la fase A en la B es igual que el coeficiente de difusión de la fase B en la A.

Ejercicio 6.2: Demostrarlo. Siga los siguientes pasos:

- 1. Notando que $\lambda_A + \lambda_B = 1$, muestre que $\mathbf{j}_B = \rho D_{BA} \nabla \lambda_A$.
- 2. Use el resultado (6.3) y concluya.

6.3 Transporte másico y molar convectivo

Además del transporte de masa difusivo, por movimiento molecular, se define un transporte de masa combinado (molecular más convectivo). Si la velocidad másica promedio del fluido es \mathbf{v} , el vector flujo convectivo másico es $\rho_A \mathbf{v}$ y el vector de flujo convectivo molar es $\lambda_A \mathbf{v}^*$. Con esto, el vector flujo combinado másico está dado por:

$$\mathbf{n}_A = \mathbf{j}_A + \rho_A \mathbf{v} \tag{6.4}$$

$$\mathbf{n}_A = \lambda_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) - \rho D_{AB} \nabla \lambda_A.$$
(6.5)

Por otro lado, el vector de flujo combinado molar está dado por:

$$\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A^* + c_A \mathbf{v}^* = -c D_{AB} \boldsymbol{\nabla} x_A + c_A \mathbf{v}^* \tag{6.6}$$

$$\mathbf{N}_A = x_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) - cD_{AB}\boldsymbol{\nabla} x_A.$$
(6.7)

En las expresiones anteriores hemos adoptado las siguientes convenciones:

 \mathbf{j}_A : flujo másico $\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^2 \mathrm{s}}\right]$, corresponde a (3.1). \mathbf{J}_A^* : flujo molar $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}\right]$. En este caso,

Fracción de A

$$\mathbf{J}^* = -D_{AB}\boldsymbol{\nabla}c_A = -cD_{AB}\boldsymbol{\nabla}x_A.$$
(6.8)

 λ_A : concentración másica $\begin{bmatrix} \frac{\text{kg}}{\text{kg}} \end{bmatrix}$

- c_A : concentración molar de A en la especie A pura (mol/m³),
- c: concentración molar promedio $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$. $c = \rho/M$, con ρ la densidad total y M la masa molar total (kg/mol)
- x_A : fracción molar (-)

En las tablas 4 y 5 se resumen las relaciones de concentración.

molar masa $\rho_A \qquad \begin{array}{c} c_A \\ \rho = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad c = \sum_{i=1}^N c_i \\ \lambda_A = \frac{\rho_A}{\rho} \qquad x_A = \frac{c_A}{c} \end{array}$ Concentración de especie ADensidad de solución

Tabla 4: Resumen de notación y relaciones de concentración

Ejercicio 6.3: Deduzca la ecuación (4.9) a partir de (6.4). Para ello, use el teorema de transporte de Reynolds en el caso particular de un volumen de control de dimensiones (dx, dy, dz), fijo en el espacio. Para cada componente del flujo de masa, \mathbf{n}_A , escriba el balance:

$$\begin{array}{rcl} tasa \ de \\ acumulación \ de \ A \end{array} &= \begin{array}{rcl} flujo \ de \ entrada \\ en \ A \end{array} - \begin{array}{rcl} flujo \ de \ salida \\ de \ A \end{array} + \begin{array}{reac} reacciones \\ químicas \end{array} \tag{6.9}$$

Note que la propiedad intensiva es ρ_A , la que deberá expresar en términos de la concentración λ_A y la densidad de la mezcla (ρ). Escriba $\mathbf{n}_A(x + dx)$ y $\mathbf{n}_A(x)$ y haga una expansión de

Tabla 5: Relaciones integrales para concentraciones

$c_A = \frac{\rho_A}{M_A}$	$M = \frac{\rho}{c}$
$\sum_{i=1}^{N} x_i = 1$	$\sum_{i=1}^{n} \varpi_i = 1$
$\sum_{i=1}^{N} x_i M_i = M$	$\sum_{i=1}^{N} \frac{\varpi_i}{M_i} = \frac{1}{M}$
$x_A = \frac{\lambda_A / M_A}{\sum_{i=1}^N \frac{\varpi_i}{M_i}}$	$\lambda_A = \frac{x_A M_A}{\sum_{i=1}^N x_i M_i}$

Taylor truncando a primer orden, según el procedimiento habitual. Note que, a diferencia de la deducción conducente a (4.9), en este caso el flujo molecular ha sido incorporado en el término de integral de superficie del teorema de transporte de Reynolds (lado derecho del teorema). En la primera deducción, la ley de Fick, junto con el término de reacción química, ha sido reemplazada por la derivada material, $D[\int_{\Omega} \rho_A d\Omega]/Dt$ como ley constitutiva (información física incorporada al problema).

6.4 Condiciones de borde

6.4.1 Concentración constante

La condición de borde más simple es la de concentración impuesta (condición de Dirichlet). Para un plano definido en $y = y_0$, se tendrá:

$$\lambda_A(y=y_0) = \lambda_{A0} \tag{6.10}$$

Ejercicio 6.4: Dos superficies de una placa de acero de 2 mm de espesor se exponen a dos gases diferentes. En una superficie el contenido de carbón de la placa de acero es de 0.4% y en la otra, de 2%. Se pide calcular, en estado estacionario, el flujo molar de carbón a través de la plana, que es mantenida a 750°C. El coeficiente de difusión de carbón en acero es $1.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ y su densidad es de 7730 kg/m³. Para ello, siga los siguientes pasos:

- 1. Determine las concentraciones molares de carbono en ambas superficies a partir de los datos del problema empleando (6.8).
- 2. Escriba la segunda ley de Fick (5.1) para régimen permanente. ¿Cómo es el perfil de concentración resultante?
- 3. Obtenga el flujo molar pedido

Resp.: $5.7 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s.}$

6.4.2 Flujo constante

En caso que el flujo másico es conocido (condición de Neumann), se tiene:

$$-\rho \left. D_{AB} \frac{\mathrm{d}\lambda_A}{\mathrm{d}y} \right|_{y=y_0} = j_{A0}. \tag{6.11}$$

Si el flujo de una especie a través de una interfase es cero se tendrá una condición de borde *adiabática* o *simétrica*:

$$-\rho \left. D_{AB} \frac{\mathrm{d}\lambda_A}{\mathrm{d}y} \right|_{y=y_0} = 0. \tag{6.12}$$

Esta condición de borde se aplica si la frontera es impermeable a la especie. En aquellas configuraciones simétricas también se tiene flujo nulo en el eje de simetría.

6.4.3 Materiales en contacto

Si dos materiales en contacto alcanzan equilibrio termodinámico, es posible definir una condición de borde relacionada con el contacto de ambas fases. La concentración a cada lado del borde está definida por la constante de equilibrio

$$K_e = \frac{a_{A,1}}{a_{A,2}},\tag{6.13}$$

donde $a_{A,1}$ y $a_{A,2}$ son las actividades de A en el material 1 y 2, respectivamente:

$$a_{A,1} = \gamma_{A,1} x_{A,1}. \tag{6.14}$$

La actividad de A depende del coeficiente de actividad $\gamma_{A,1}$ y de la fracción molar x_A . La expresión anterior es válida para la definición del estado estándar el compuesto puro.

Para soluciones ideales, la actividad puede considerarse igual a la fracción molar, de donde es necesario obtener la fracción en masa para poder emplear la ley de Fick. Dado que no puede haber acumulación de la especie A en la interfase entre dos materiales, la condición de borde que debe aplicarse es la de flujo constante, en términos de fracción másica:

$$-\rho_1 D_1 \left. \frac{\mathrm{d}\lambda_{A,1}}{\mathrm{d}y} \right|_{y=y_0} = -\rho_2 \left. D_2 \frac{\mathrm{d}\lambda_{A,2}}{\mathrm{d}y} \right|_{y=y_0}.$$
 (6.15)

La concentración de A en el material 1 en la interfaz $y = y_0$ no es necesariamente la misma que la concentración de A en el material 2 en $y = y_0$.

6.4.4 Condición de borde convectiva

Cuando existe la posibilidad de transferir masa entre dos fluidos (al menos uno de ellos en movimiento) cuya interfaz se encuentra en $y = y_0$, una posible condición de borde es:

$$-\rho_1 D_1 \left. \frac{\mathrm{d}\lambda_A}{\mathrm{d}x} \right|_{x=x_0} = h(\langle \lambda_A \rangle - \lambda_{Ay=y_0}), \tag{6.16}$$

en que $\langle \lambda_A \rangle$ es la concentración promedio en el fluido y h, llamado coeficiente de convección, es un parámetro de que depende, posiblemente, de las condiciones de flujo y la relación entre las difusividades de masa, momentum y calor.

6.4.5 Difusión de gases en metales

En este caso se trata de dos materiales en contacto, pero la forma molecular en que la especie A está presente en cada material puede cambiar. Por ejemplo, para gases di-atómicos (N₂, O₂, H₂, etc.) la reacción de disolución puede escribirse como:

$$Y_{2(g)} \Leftrightarrow 2Y_{(s,l) \text{ metal}}.$$
(6.17)

La concentración de gas A en su forma elemental en el metal está dada por la Ley de Sievert

$$x_{A,\text{metal}} = K_{\sqrt{p_{A_{2(g)}}}},\tag{6.18}$$

en que p es la presión de vapor entre la fase gas y K es una constante que depende del equilibrio termodinámico ente las dos fases.

Ejercicio 6.5: Calcular el flujo de hidrógeno elemental en estado estacionario que difunde a través de una placa de níquel de 1 mm de espesor y un área seccional, $S = 0.25 \text{ m}^2$ a 400° C. En un lado de la placa, la presión de H₂ es de 50 kPa, mientras que en el otro lado es de 25 kPa. A 400° C, la solubilidad de de H elemental en Ni está relacionada con la presión de acuerdo a:

$$x_{H(\text{fracción molar})} = 7.9 \times 10^{-7} \sqrt{p_{H_2(Pa)}}.$$
 (6.19)

- La densidad del Ni es 8770 kg/m³ y el coeficiente de difusión de H en Ni es 4.9×10^{-10} m²/s. Para resolver el problema siga los siguientes pasos:
 - 1. Encuentre la concentración de hidrógeno elemental que difunde a través de la placa de níquel. Note que $c_H \approx c_{Ni} x_H$.
 - 2. Calcule el flujo másico molar suponiendo que es puramente difusivo.

Resp.: $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol}_H/\text{m}^2 \text{ s}$.

Ejercicio 6.6: Una lámina compuesta por un metal A y un metal B, cada una de 0.1 mm de espesor, es sometida a 1/2 atm de presión de hidrógeno puro sobre la cara A. Por otro lado, la cara B está bajo vacío.

A la temperatura de interés y 1 atm de presión, la solubilidad de hidrógeno elemental en el metal A es 10^{-4} g de H/cm^3 de A y en B es 3×10^{-4} g de H/cm^3 de B. El coeficiente de difusión de hidrógeno es 4 veces más alto en A que en B. Se pide determinar el perfil de concentración de hidrógeno a través de la lámina compuesta en estado estacionario. Para ello, siga los siguientes pasos:

- 1. Utilice la ley de Sievert (6.18) para deducir la concentración de hidrógeno en la superficie del metal A.
- 2. Escriba la condición de continuidad de flujo de masa (6.15) en términos de las concentraciones y de los coeficientes de difusión de masa.
- 3. Dado que conoce la solubilidad en A y en B relaciónelos en la intersección entre los materiales.
- 4. Resuelva para las concentraciones y dibuje el esquema pedido.

Resp.: $[H]_{A,1} = 0.404 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$; $[H]_{B,1} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.

7 Ley de Henry

Para la transferencia de masa entre fases líquida y gas se emplea a menudo la *ley de Henry*:

$$H_A = \frac{p_A}{x_A} = \frac{y_A p_{\text{total}}}{x_A},\tag{7.1}$$

donde H_A es una constante, p_A es la presión parcial de la especie A en la fase gas, x_A es la fracción molar de A en el líquido e y_A es la fracción molar de A en la fase gas.

Debe tenerse en cuenta que la constante H_A en (7.1) depende, generalmente, de la temperatura y también, algunas veces, de la concentración. Sin embargo, para un sistema y condición dados el valor de este parámetro debe ser determinado.

Ejercicio 7.1: Para la disolución de oxígeno en agua, la constante de la ley de Henry es 4.4×10^4 atm. ¿Cuál es la concentración (en mol/m³) de oxígeno en agua líquida en contacto con aire a 1 atm?

Para la resolución, siga los siguientes pasos:

- 1. Obtenga la fracción molar de oxígeno usando (7.1)
- 2. Determine la concentración molar volumétrica de agua, $[H_2O]$.
- Relacione la concentración anterior con la concentración molar volumétrica de oxígeno, [O₂] a través de la fracción molar de oxígeno.

Resp.: $[O_2] = 0.265 \text{ mol/m}^3$

Ejercicio 7.2: Se requiere diseñar una prueba para reproducir, a escala de laboratorio, la presencia de oxígeno en agua en una tubería que opera a alta presión. Para relacionar las condiciones de la instalación industrial con la prueba de laboratorio se requiere que la fracción molar de oxígeno en el líquido en el sistema industrial sea igual a la del laboratorio:

$$x_{O_2,lab} = x_{O_2,ind}$$
 (7.2)

La tubería industrial, que contiene aire (compuesto, en porcentaje molar, por un 21 % de O_2 y 79 % de N_2), opera a una presión absoluta de 9 atm y el agua está a una temperatura de 40 °C. Por otro lado, las pruebas de laboratorio se realizarán a una presión absoluta igual a 1 atm.

A diferencia de la instalación industrial, en la instalación de laboratorio se empleará una combinación distinta de oxígeno y nitrógeno. Para ello, se sabe que el coeficiente de la ley de Henry, H, varía con la temperatura de acuerdo con la siguiente relación:

$$H(T) = H_0 \exp\left[q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right],$$
 (7.3)

con $H_0 = 4.4 \times 10^4$ atm, $q_0 = 1700$ K y $T_0 = 298.15$ K. En (7.3), se requiere que la temperatura esté en Kelvin. Empleando la ley de Henry, determine la temperatura a la que debe ser realizada la prueba de laboratorio si el gas que será empleado en la prueba de laboratorio es oxígeno. Resp.: T = 354.55 K.

8 Difusión contracorriente en gases y líquidos

En una mezcla binaria, cuando la temperatura (T) y la presión total (p) son la misma en los dos estanques (y se mantiene constante), no hay flujo neto de masa. En dicha configuración, el componente A difunde de 1 a 2 en la misma tasa que el componente B difunde de 2 a 1. En consecuencia, es posible aplicar las ecuaciones de difusión desarrolladas para soluciones diluidas.

Si la concentración molar de A en el estanque 1 es c_{A1} y la concentración molar de A en el estanque 2 es c_{A2} , entonces el flujo molar de A entre 1 y 2 está dado por:

$$J_A = D_{AB} \frac{c_{A1} - c_{A2}}{L}.$$
(8.1)

Ejercicio 8.1: Muestre que para el caso de gases ideales³ se tiene:

$$J_A = \frac{D_{AB}p}{RTL} \left(x_{A1} - x_{A2} \right) = \frac{D_{AB}}{RTL} \left(p_{A1} - p_{A2} \right), \tag{8.2}$$

 $[\]overline{{}^{3}p = \frac{nRT}{V} = cRT}$, donde p es la presión del gas, en Pa, V es el volumen del gas (m³), n es el número de moles, R = 8.314 J/mol K es la constante de los gases y T (K) es la temperatura del gas.

donde p es la presión total, x_{Aj} y p_{Aj} son las fracciones molares y presiones parciales de Aen el estanque j, respectivamente. Note que, en el gas, c es la concentración molar de A en la especie A pura, según se definió en (6.8).

Ejercicio 8.2: Una mezcla de gas de He y N_2 se mantienen en un tubo de 15 cm de largo a 25°C y 1 atm de presión total. En un extremo del tubo la presión parcial de He es de 20 000 Pa mientras que en el otro extremo es de 5 000 Pa. Calcular el flujo molar de He si el coeficiente de difusión es $D_{AB} = 0.687 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Suponga que puede describir el helio como un gas ideal.

9 Difusión de masa en estado estacionario en 3 dimensiones

En términos de difusión de masa de la especie A en soluciones diluidas sin reacción química y coeficiente de difusión constante, la difusión en coordenadas rectangulares está dada por:

$$\frac{\partial^2 \lambda_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \lambda_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \lambda_A}{\partial z^2} = 0.$$
(9.1)

Para resolver esta ecuación se necesitan 6 condiciones de borde.

En el sistema de coordenadas cilíndricas, ecuación de difusión está dada por:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c_A}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial \theta^2}\right) + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} + \frac{\hat{n}_A}{D_{AB}} = 0$$
(9.2)

Ejercicio 9.1: Si c_A es la concentración molar de A según se vio aquí, ¿cuáles son las dimensiones de la tasa de incorporación de masa por reacción química, \hat{n}_A ?

Ejercicio 9.2: Muestre que el flujo radial difusivo en un casquete cilíndrico de largo L, conocidas las concentraciones molares en los radios r_1 y r_2 , $[A]_1$ y $[A]_2$, respectivamente, está dado por la expresión:

$$J_A \left(\frac{mol}{s}\right) = 2\pi L D_{AB} \frac{[A]_1 - [A]_2}{\ln(r_2/r_1)}$$
(9.3)

Note que:

$$\boldsymbol{\nabla} s|_{r} = \frac{\partial s}{\partial r}, \quad \boldsymbol{\nabla} s|_{\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial \theta}, \quad \boldsymbol{\nabla} s|_{z} = \frac{\partial s}{\partial z}$$
$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rF_{r}) + \frac{1}{r} \frac{\partial F_{\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial F_{z}}{\partial z}$$

Proceda de manera similar en el caso de un casquete esférico con un gradiente de dirección radial, para mostrar que

$$J_A \left(\frac{mol}{s}\right) = 4\pi D_{AB} \frac{[A]_1 - [A]_2}{\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)}$$
(9.4)

En este caso, se tiene que:

$$\boldsymbol{\nabla} s|_{r} = \frac{\partial s}{\partial r}, \quad \boldsymbol{\nabla} s|_{\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial \theta}, \quad \boldsymbol{\nabla} s|_{\phi} = \frac{1}{r \sin \phi} \frac{\partial s}{\partial \phi}$$
$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} (r^{2} F_{r}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (F_{\theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial F_{\phi}}{\partial \phi}$$

Ejercicio 9.3: Se almacena helio a $20^{\circ}C$ en un estanque esférico de sílice, el cual tiene un radio interior de 10 cm y un radio exterior de 12 cm. El coeficiente de difusión del helio en la sílice fundida es $4 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ y la solubilidad del helio en sílice está dada (en mol/m³) por

$$[He] = 0.45p_{He} \text{ (bar)}.$$
(9.5)

Las presiones interior y exterior del helio son 10 y 0 bar, respectivamente. ¿Cuál es el flujo instantáneo de helio a través de las paredes del estanque? Suponga que el flujo convectivo de helio a través de la pared del estanque es muy bajo y que la presión se mantiene constante. Con estas hipótesis:

- 1. Determine [He] empleando (9.5)
- 2. Calcule $J_{[\text{He}]}$ para un flujo puramente radial.

10 Difusión con un componente convectivo

Ejercicio 10.1: Considere la evaporación de un componente A desde una piscina líquida de una substancia A pura, y su difusión a través de una película de gas consistente de A y B, donde la especie B se encuentra en reposo. En la interfase líquido-gas podemos suponer que la presión de A es igual a la presión de saturación $(p_{A,1})$ a la temperatura de interés. Si la presión de A en el gas en el otro lado de la película $(p_{A,2})$ es menor que la presión de saturación, la especie A difundirá a través de la película desde la interfaz líquido-gas.

(a) Muestre que si x_A es la fracción molar de la especie A entonces el flujo molar de esta especie está dado por:

$$N_{Az} = -\frac{cD_{AB}}{1 - x_A} \frac{\mathrm{d}x_A}{\mathrm{d}z},\tag{10.1}$$

donde c es la concentración molar total y D_{AB} es el coeficiente de difusión molecular de A en B.

(b) Escriba el balance de masa en términos del vector de flujo combinado para el problema unidimensional planteado y deduzca que

$$-\frac{\mathrm{d}N_{Az}}{\mathrm{d}z} = 0. \tag{10.2}$$

(c) Resuelva la ecuación diferencial resultante de (10.1) y (10.2). Muestre que:

$$\frac{1 - x_A}{1 - x_{A1}} = \left(\frac{1 - x_{A2}}{1 - x_{A1}}\right)^{\frac{z - z_1}{z_2 - z_1}} \tag{10.3}$$

(d) Encuentre la fracción de *B* promedio en la columna, \bar{x}_B . Muestre que ésta es igual al promedio logarítmico:

$$\bar{x}_B = \frac{x_{B2} - x_{B1}}{\ln(x_{B2}/x_{B1})} \equiv (x_B)_{\ln} \tag{10.4}$$

(e) Use el resultado anterior para expresar el flujo de A en la interfaz líquido-gas $(z = z_1)$, mostrando que:

$$N_{Az}(z=z_1) = \frac{cD_{AB}(x_{A1}-x_{A2})}{(z_2-z_1)(x_B)_{\ln}}$$
(10.5)

Ejercicio 10.2: Un gas (A) se absorbe en una película de líquido de largo infinito de espesor δ y velocidad máxima v_{max} que fluye en régimen permanente por un plano vertical. Se sabe que en z = 0, $c_A = 0$, en x = 0, $c_A = c_{A0}$ (constante) y que en la superficie rígida, $x = \delta$, no hay penetración de masa. Se requiere encontrar una ecuación diferencial para la concentración, $c_A(x, z)$. Para ello, siga los siguientes pasos:

(a) Muestre que la velocidad vertical (en la dirección z) corresponde a:

$$v_z(x) = v_{\max} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta}\right)^2 \right]$$
(10.6)

(b) Haga un balance de masa en un volumen control de empleando el vector de flujo combinado. Muestre que:

$$\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0.$$
(10.7)

(c) Expanda los términos de flujo másico molar N_{Ax} y N_{Az} en sus componentes difusiva y convectiva simplificando cuando corresponda. En particular, note que a lo largo de la dirección de flujo, el mecanismo de transporte de masa es predominantemente convectivo mientras que en la dirección normal al plano de flujo el mecanismo de transporte es molecular. Con esto, obtenga:

$$N_{Az} \approx c_A v_z(x)$$
$$N_{Ax} \approx -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Con esto, obtenga la ecuación diferencial

$$v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}.$$
 (10.8)

(d) Discuta una simplificación adicional de (10.8) suponiendo que los tiempos de contacto son muy cortos, esto es, que sólo una delgada zona cerca de x = 0, participa en el proceso de intercambio de masa.

11 Transferencia de masa impermanente

Hasta ahora se ha considerado una serie de ejemplos correspondientes a procesos de transferencia de masa en régimen permanente. En muchos casos es relevante conocer además la progresión temporal de concentración (figura 1). Si la velocidad media de la mezcla, $\mathbf{v} = 0$,



Figura 1: Esquema de perfil de concentración en régimen transiente.

entonces, en ausencia de reacciones químicas, de (4.9) se obtiene la segunda ley de Fick (5.1). En una dimensión (y):

$$\frac{\partial \lambda_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 \lambda_A}{\partial y^2}.$$
(11.1)

Esta es una ecuación diferencial parabólica, de primer orden en el tiempo y de segundo orden en el espacio, por dimensión.

Ejercicio 11.1: ¿Cuántas condiciones de borde e iniciales se requiere para resolver esta ecuación?

Supongamos el caso de un sólido semi-infinito en la dirección x (infinito en y y z) con una concentración molar inicial $c_A(t < 0, y) = c_{A,0}$. Cuando $t \ge 0$ se impone una salto de concentración en y = 0, de tal forma que $c_A(t \ge 0, y = 0) = c_{A,1}$. Dado que el sólido es semiinfinito, es razonable suponer que $\lim_{y\to\infty} c_A(t, y) = c_{A,0}$ para todo $t \ge 0$. Para resolver este problema resulta conveniente emplear transformadas de Laplace. Se define el operador Transformada de Laplace de una función f(t) como:

$$F(s) = \mathcal{L}\left\{f(t)\right\} = \int_0^\infty e^{-st} f(t) \mathrm{d}t, \qquad (11.2)$$

con $s = i\omega$ $(i^2 = -1)$, si es que esta integral existe.

Ejercicio 11.2: Demuestre las siguientes propiedades de la transformada de Laplace:

1. \mathcal{L} es un operador lineal. Esto es, si a y b son constantes:

$$\mathcal{L}\left\{af(t) + bg(t)\right\} = a\mathcal{L}\left\{f(t)\right\} + b\mathcal{L}\left\{g(t)\right\}.$$
(11.3)

2. Si f(t) es n veces diferenciable, entonces, la transformada de Laplace de $f^{(n)}(t) = \frac{d^n f}{dt^n}$ es:

$$\mathcal{L}\left\{f^{(n)}(t)\right\} = s^{n}\mathcal{L}\left\{f(t)\right\} - s^{n-1}f(t=0) - s^{n-2}f'(0) - \dots - sf^{(n-2)}(0) - f^{(n-1)}(0).$$
(11.4)

En particular,

$$\mathcal{L}\left\{f'(t)\right\} = s\mathcal{L}\left\{f(t)\right\} - f(0). \tag{11.5}$$

- 3. $\mathcal{L} \{-tf(t)\} = F'(s), \text{ con } F(s) = \mathcal{L} \{f(t)\}.$
- 4. $\mathcal{L}\left\{e^{at}f(t)\right\} = F(s-a)$. Esto implica que $e^{at}f(t) = \mathcal{L}^{-1}\left\{F(s-a)\right\}$.

5.
$$\mathcal{L}\{1\} = \frac{1}{s}$$

Por otro lado, se define la transformada inversa de Laplace, tal que $\mathcal{L}^{-1}{\mathcal{L}{f(t)}} = f(t)$, a la integral compleja

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{T \to \infty} \int_{\gamma - iT}^{\gamma + iT} e^{st} F(s) \mathrm{d}s.$$
(11.6)

Esta integral de contorno es, en general, laboriosa de calcular, pero se encuentra tabulada para una variedad de funciones F(s). En particular, en el libro de Abramowitz y Stegun⁴, aparece una lista completa de transformadas de Laplace.

En efecto, el problema (11.1) enunciado se puede resolver empleando transformadas de Laplace. Antes, es conveniente normalizar la concentración molar como:

$$c_* = \frac{c_A(y,t) - c_{A,0}}{c_{A,1} - c_{A,0}},$$
(11.7)

⁴Abramowitz, M. and Stegun, I. A., Handbook of Mathematical Functions, Dover, 1964.

con $y, t \ge 0$ y $c_* \in [0, 1]$. Con este cambio de variable, el problema a resolver es:

$$\frac{\partial c_*}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_*}{\partial y^2},\tag{11.8a}$$

$$c_*(t < 0, y \ge 0) = 0 \tag{11.8b}$$

$$c_*(t \ge 0, y = 0) = 1 \tag{11.8c}$$

$$\lim_{y \to \infty} c_*(t, y) = 0 \tag{11.8d}$$

Ejercicio 11.3: Integre la ecuación (11.8) empleando transformadas de Laplace. Para ello:

1. Aplique el operador \mathcal{L} a ambos lados de (11.8a). Si $\tilde{c}(s, y)$ es la trasformada de Laplace de la concentración $c_*(t, y)$, (por ahora desconocida), obtenga la ecuación diferencial ordinaria

$$\frac{\mathrm{d}^2 \tilde{c}}{\mathrm{d}y^2} - \frac{s}{D_{AB}} \tilde{c} = 0. \tag{11.9}$$

2. Aplique la transformada de Laplace a las condiciones de borde y obtenga:

$$\tilde{c}(s, y=0) = \frac{1}{s}$$
 (11.10a)

$$\lim_{y \to \infty} \tilde{c}(s, y) = 0 \tag{11.10b}$$

3. Resuelva (11.9) suponiendo una combinación lineal de funciones exponenciales del tipo $\tilde{c} = a \exp[py] + b \exp[-py]$. Encuentre a, b y p y obtenga:

$$\tilde{c}(s,y) = \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{AB}}y}}}{s} \tag{11.11}$$

4. De una tabla de transformadas de Laplace, se sabe que si $F(s) = e^{-k\sqrt{s}}/s$, entonces $f(t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right)$, con $\operatorname{erfc}(x)$ la función error complementario,

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\tau^2} \mathrm{d}\tau$$
 (11.12)

$$= 1 - \operatorname{erf}(x).$$
 (11.13)

Concluya que

$$\frac{c_A(y,t) - c_{A,0}}{c_{A,1} - c_{A,0}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right).$$
(11.14)



Figura 2: Valores de la función error

En figura 2 se muestra la función error en términos de su argumento. Se encuentra que $\operatorname{erf}(x \geq 2) \approx 1 \Leftrightarrow \operatorname{erfc}(x \geq 2) \approx 0.$

La solución (11.14) es válida para el caso de un sólido semi-infinito. En el caso de difusión de especies en sólidos finitos, esta aproximación es válida sólo para tiempos suficientemente pequeños. Definiendo un espesor aproximado de avance del frente de la especie A, δ_A , se tiene de (11.8a) que

$$\delta_A \sim \sqrt{D_{AB}t}.\tag{11.15}$$

A partir de esta definición se define el número de Fourier, Fo, que da cuenta del grado relativo de penetración del frente de masa en un sólido de espesor L. Así

$$Fo = \frac{\delta_A^2}{L^2} = \frac{D_{AB}t}{L^2}.$$
 (11.16)

De esta última relación se concluye que la solución (11.14) es válida en un sólido finito solamente si $Fo \ll 1$. Para tiempos más grandes, tales que $Fo \leq 1$, existen otros métodos para resolver (11.8) y, por otro lado, la posibilidad de resolver el problema de difusión numéricamente. En el extremo opuesto, es decir, Fo > 5, la solución en régimen permanente tiene una precisión aceptable.

Ejercicio 11.4: Una placa de 10 cm de espesor de hierro puro a 1000 °C se pone en contacto por uno de sus lados con carbón, de tal manera que la concentración aumenta súbitamente de 0 a 0.5% en peso. El coeficiente de difusión del carbón en hierro es $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Suponiendo que la concentración de carbón en la superficie permanece constante a 0.5%. Se pide determinar la concentración a 1 mm de la superficie después de 1 hora.

Para resolver este problema, siga los siguientes pasos:

- 1. Calcule el número de Fourier y estime el tiempo en que la aproximación de sólido semi infinito es válida.
- 2. Grafique la concentración según lo pedido.

Ejercicio 11.5: Resuelva (10.8), suponiendo $v_z \approx v_{\text{max}}$, suponiendo que el film es semiinfinito en x.

12 Transferencia de masa por convección

En fluidos, el transporte de masa es provocado por difusión, convección o una combinación de ellos. La convección involucra el transporte inercial de fluido (en el seno de éste). Por lo tanto, mientras mayor es el número de Reynolds, mayor es la importancia de la convección en el proceso. En contraste, la difusión involucra el movimiento molecular a una escala de tiempo en general mayor.

Análogamente al caso de transferencia de momentum, en procesos de transferencia de masa se generan capas límite (de masa y momentum), correspondientes a delgadas zonas de alto gradiente de concentración 3.



Figura 3: Esquema de capa límite de transferencia de masa

Para analizar el transporte de material entre un fluido y una superficie sólida o entre un gas y un líquido, normalmente se emplea la condición de borde convectiva (6.16):

$$-\rho_1 D_1 \left. \frac{\mathrm{d}\lambda_A}{\mathrm{d}x} \right|_{x=x_0} = h(\langle \lambda_A \rangle - \lambda_A y = y_0),$$

en que $\langle \lambda_A \rangle$ es la concentración promedio en el fluido y h es el llamado coeficiente de convección. La tasa de transferencia de masa está gobernada por el espesor relativo de las

capas límite de momentum y masa. El espesor relativo de las capas límite te momentum y masa está dado por el número adimensional de Schmidt:

$$Sc = \frac{\text{transporte de momentum}}{\text{difusión de masa}} = \frac{\nu}{D_{AB}}$$
 (12.1)

Para el caso de gases, $Sc \approx 1$, mientras que ara líquidos varíe entre 500 y 1000. Asimismo, se definen los números de Prandtl y Lewis considerando la difusividad térmica como:

$$Pr = \frac{\text{transporte de momentum}}{\text{difusión de calor}} = \frac{\nu}{\alpha}$$
(12.2)

$$Le = \frac{\text{difusión de calor}}{\text{difusión de masa}} = \frac{\alpha}{D_{AB}}$$
(12.3)

Empleando argumentos de análisis dimensional es posible probar que en el caso de flujos turbulentos, donde se origina el transporte de masa, momentum y calor en delgadas capas cerca de las superficies que las originan, y además los espesores relativos de las capas límites viscosa/térmica, viscosa/de masa y térmica/de masa son aproximadamente proporcionales a $Pr^{1/3}$, $Sc^{1/3}$ y $Le^{1/3}$, respectivamente. Estos exponentes cambian de acuerdo con la intensidad de la turbulencia, pero entregan una muy buena aproximación para una variedad de configuraciones de flujo.