

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN .....	1
NOTACIÓN .....	1
DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A BAJA PRESIÓN .....	2
Teoría cinética de Chapman-Enskog	
Teoría cinética modificada por Brokaw para gases polares	
Método de Fuller	
Extrapolación de Hirschfelder	
Método de Wilke para sistemas multicomponente	
DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A ALTA PRESIÓN .....	3
Método de estados correspondientes de Takahashi	
Método de Riazi y Whitson	
Método de He y Yu	
DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA .....	4
Modelo de Stokes-Einstein	
Modelo de Wilke-Chang	
Método de Tyn y Calus	
Método de Tyn y Calus simplificado	
Electrolitos en agua – Ecuación de Nernst-Haskell	
Electrolitos en agua – con base en difusividades iónicas	
Polímeros en solución	
DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A ALTA CONCENTRACIÓN .....	5
Modelo de Vignes	
DIFUSIVIDAD EN FASE SÓLIDA .....	6
FUENTES CONSULTADAS .....	6

## INTRODUCCIÓN

La difusividad (también llamado coeficiente de difusión) es la constante de proporcionalidad que aparece en la ley de Fick de la difusión, relacionando la densidad de flujo molar  $\mathbf{j}_A$  con el gradiente de concentración  $\nabla C_A$

$$\mathbf{j}_A = -\mathcal{D}_{AB} \nabla C_A$$

La difusividad no es una propiedad de una sustancia, ya que no se puede hablar de transferencia de masa en sustancias puras. Es una propiedad de una mezcla, por lo que  $\mathcal{D}_{AB}$  se refiere a la difusividad de la sustancia A en la sustancia B. Generalmente se tiene que  $\mathcal{D}_{AB} \neq \mathcal{D}_{BA}$ , excepto en el caso de gases a baja presión.

Los rangos típicos de valores para la difusividad varían ampliamente dependiendo del estado físico, como se ilustra en la Tabla 1.

**Tabla 1. Valores típicos de difusividades a temperatura ambiente.**

Gases	~ 0.1 cm <sup>2</sup> /s (el más alto es 1.7 cm <sup>2</sup> /s para H <sub>2</sub> -He)
Líquidos	la mayoría ~ 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s (excepto solutos de alto peso molecular que pueden ser hasta ~ 10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> /s)
Sólidos	≤ 10 <sup>-10</sup> cm <sup>2</sup> /s (hasta 10 <sup>-30</sup> cm <sup>2</sup> /s para Al en Cu)

## NOTACIÓN

Ya que la mayoría de los métodos emplean correlaciones empíricas dimensionales, es necesario usar las unidades especificadas en esta lista salvo cuando se indica lo contrario en el método. Algunos símbolos que se emplean sólo en un método no se incluyen en esta tabla pero se definen en el método.

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
$\mathcal{D}_{AB}$	Difusividad de A en B	cm <sup>2</sup> /s
$\mathcal{D}_{AB}^0$	Difusividad de A en B a dilución infinita	cm <sup>2</sup> /s
$F$	Constante de Faraday $F = 96500$ C/eq	C/eq
$M$	Peso molecular	g/mol

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
$M_{AB}$	Media armónica de pesos moleculares $M_{AB} = 2M_A M_B / (M_A + M_B)$	g/mol
$P$	Presión	bar
$P_c$	Presión crítica	bar
$P_{c,AB}$	Presión pseudocrítica de la mezcla $P_{c,AB} = y_A P_{c,A} + y_B P_{c,B}$	bar
$P_r$	Presión reducida	-
$\mathbb{P}$	Paracoro	g <sup>1/4</sup> .cm <sup>3</sup> /mol.s <sup>1/2</sup>
$R$	Constante universal de los gases $R = 8.314$ J/mol.K	J/mol.K
$T$	Temperatura	K
$T_b$	Punto de ebullición normal (1 atm)	K
$T_{br}$	Temperatura de ebullición reducida	-
$T_c$	Temperatura crítica	K
$T_{c,AB}$	Temperatura pseudocrítica de la mezcla $T_{c,AB} = y_A T_{c,A} + y_B T_{c,B}$	K
$T_r$	Temperatura reducida	-
$\tilde{V}_b$	Volumen molar de líquido saturado en el punto de ebullición normal	cm <sup>3</sup> /mol
$\tilde{V}_c$	Volumen molar en el punto crítico	cm <sup>3</sup> /mol
$w$	Fracción peso	-
$x$	Fracción mol (fase líquida)	-
$y$	Fracción mol (fase gaseosa)	-
$z$	Valencia del ión	-
$\gamma$	Coefficiente de actividad	-
$\delta$	Parámetro polar	-
$\epsilon$	Energía característica	J
$\kappa$	Constante de Boltzmann $\kappa = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K	J/K
$\lambda^0$	Conductancia iónica límite	cm <sup>2</sup> /Ω.eq
$\mu_B$	Viscosidad del solvente	Pa.s
$\mu$	Momento dipolo	debye
$\rho$	Densidad	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_r$	Densidad reducida	-
$\sigma$	Diámetro de colisión	Å
$\sigma$	Tensión superficial	N/m
$\phi$	Factor de asociación del solvente	-
$\Omega_{\mathcal{D}}$	Integral de colisión para difusividad	-
$\omega$	Factor acéntrico	-
$\omega_{AB}$	Factor acéntrico de la mezcla $\omega_{AB} = y_A \omega_A + y_B \omega_B$	-

**DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A BAJA PRESIÓN**  
**INTRODUCCIÓN**

En gases, la difusividad aumenta con la temperatura, y disminuye al aumentar la presión. También disminuye al aumentar el peso molecular. En un gas a baja presión, la difusividad es independiente de la concentración, por lo que sí se cumple que  $\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{BA}$ .

**DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A BAJA PRESIÓN**  
**TEORÍA CINÉTICA DE CHAPMAN-ENSKOG**

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0.002662T^{1.5}}{PM_{AB}^{0.5}\sigma_{AB}^2\Omega_{\mathcal{D}}}$$

Se basa en el modelo de Lennard-Jones para la energía potencial de interacción ( $\varphi_{AB}$ ) entre una molécula de A y una de B:

$$\varphi_{AB}(r) = 4\epsilon_{AB} \left[ \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right]$$

donde  $\epsilon_{AB}$  (energía característica, que se suele usar dividida entre la constante de Boltzmann  $\kappa$ ) y  $\sigma_{AB}$  (diámetro de colisión) son parámetros que dependen de las moléculas que interactúan y se obtienen a partir de los valores de las sustancias puras:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad \frac{\epsilon_{AB}}{\kappa} = \left( \frac{\epsilon_A}{\kappa} \cdot \frac{\epsilon_B}{\kappa} \right)^{0.5}$$

$\sigma$  y  $\epsilon/\kappa$  son valores reportados (Tabla 2) y se recomienda que vengan de la misma fuente bibliográfica.

**Tabla 2. Parámetros de Lennard-Jones**

sustancia	$\sigma$	$\epsilon/\kappa$	sustancia	$\sigma$	$\epsilon/\kappa$
	(Å)	(K)		(Å)	(K)
H <sub>2</sub>	2.827	59.7	UF <sub>6</sub>	5.967	236.8
He	2.551	10.22	Hg	2.969	750.0
Ne	2.820	32.8	CH <sub>4</sub>	3.758	148.6
Ar	3.542	93.3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.443	215.7
Kr	3.655	178.9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.163	224.7
Xe	4.047	231.0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4.033	231.8
Aire	3.711	78.6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.118	237.1
N <sub>2</sub>	3.798	71.4	CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	4.678	298.9
O <sub>2</sub>	3.467	106.7	CH <sub>3</sub> -C≡CH	4.761	251.8
H <sub>2</sub> O	2.649	356	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.687	531.4
CO	3.690	91.7	iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.278	330.1
CO <sub>2</sub>	3.941	195.2	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5.784	341.1
COS	4.130	336.0	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	6.464	193.4
CS <sub>2</sub>	4.483	467.0	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.949	399.3
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	4.361	348.6	ciclopropano	4.807	248.9
NH <sub>3</sub>	2.900	558.3	ciclohexano	6.182	297.1
NO	3.492	116.7	benceno	5.349	412.3
N <sub>2</sub> O	3.828	232.4	CH <sub>3</sub> -OH	3.626	481.8
SO <sub>2</sub>	4.112	335.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	4.530	362.6
F <sub>2</sub>	3.357	112.6	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	4.600	560.2
Cl <sub>2</sub>	4.217	316.0	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	4.307	395.0
Br <sub>2</sub>	4.296	507.9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.678	313.8
I <sub>2</sub>	5.160	474.2	CH <sub>3</sub> Cl	4.182	350.0
HF	3.148	330.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.898	356.3
HCl	3.339	344.7	CHCl <sub>3</sub>	5.389	340.2
HBr	3.353	449.0	CCl <sub>4</sub>	5.947	322.7
HI	4.211	288.7	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5.116	280.0
HCN	3.630	569.1	SiH <sub>4</sub>	4.084	207.6
H <sub>2</sub> S	3.623	301.1	SiF <sub>4</sub>	4.880	171.9
SF <sub>6</sub>	5.128	222.1			

Cuando se desconoce  $\sigma$  y  $\epsilon/\kappa$ , se pueden estimar con base en el punto crítico o el punto de ebullición o fusión normales (Tabla 3).

**Tabla 3. Estimación de diámetro de colisión y energía característica**

referencia	punto crítico (preferible)	punto crítico (alternativa)	punto de ebullición	punto de fusión
$\sigma =$	$0.841\tilde{V}_c^{1/3}$	$2.44\left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3}$	$1.166\tilde{V}_b^{1/3}$	$1.222\tilde{V}_m^{1/3}$
$\frac{\epsilon}{\kappa} =$	$0.77T_c$	$0.77T_c$	$1.15T_b$	$1.92T_m$

La integral de colisión  $\Omega_{\mathcal{D}}$  (Tabla 4) se puede consultar tabulada en función de la temperatura adimensional  $T^*$ , definida como:

$$T^* = \frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}} \quad \text{o bien} \quad T^* = \frac{T}{\epsilon_{AB}/\kappa}$$

**Tabla 4. Integral de colisión (Lennard-Jones)**

$T^*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$	$T^*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$	$T^*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$	$T^*$	$\Omega_{\mathcal{D}}$
0.25	2.8611	1.30	1.2746	2.7	0.9781	4.8	0.8503
0.30	2.6502	1.35	1.2538	2.8	0.9681	4.9	0.8467
0.35	2.4705	1.40	1.2344	2.9	0.9588	5.0	0.8431
0.40	2.3164	1.45	1.2163	3.0	0.9500	6.0	0.8128
0.45	2.1832	1.50	1.1993	3.1	0.9418	7.0	0.7895
0.50	2.0675	1.55	1.1834	3.2	0.9341	8.0	0.7707
0.55	1.9664	1.60	1.1685	3.3	0.9268	9.0	0.7551
0.60	1.8776	1.65	1.1544	3.4	0.9199	10	0.7419
0.65	1.7993	1.70	1.1412	3.5	0.9133	12	0.7201
0.70	1.7299	1.75	1.1287	3.6	0.9071	14	0.7026
0.75	1.6680	1.80	1.1168	3.7	0.9012	16	0.6879
0.80	1.6127	1.85	1.1056	3.8	0.8956	18	0.6753
0.85	1.5630	1.90	1.0950	3.9	0.8902	20	0.6643
0.90	1.5181	1.95	1.0849	4.0	0.8850	25	0.6416
0.95	1.4774	2.00	1.0754	4.1	0.8801	30	0.6236
1.00	1.4405	2.1	1.0576	4.2	0.8753	35	0.6087
1.05	1.4067	2.2	1.0413	4.3	0.8708	40	0.5962
1.10	1.3758	2.3	1.0265	4.4	0.8664	50	0.5758
1.15	1.3474	2.4	1.0129	4.5	0.8622	75	0.5405
1.20	1.3212	2.5	1.0004	4.6	0.8581	100	0.5167
1.25	1.2971	2.6	0.9888	4.7	0.8541	150	0.4850

Valores calculados con las correlaciones de Neufeld citadas en Reid *et al.*, 1987.

**DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A BAJA PRESIÓN**  
**TEORÍA CINÉTICA MODIFICADA POR BROKAW**  
**PARA GASES POLARES**

Cuando uno o ambos de los gases son polares, se puede obtener mejores estimaciones de la difusividad. Esta modificación emplea la misma fórmula básica para calcular la difusividad:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0.002662T^{1.5}}{PM_{AB}^{0.5}\sigma_{AB}^2\Omega_{\mathcal{D}}}$$

pero los parámetros de obtienen de forma diferente. Primero, a partir del momento dipolo  $\mu$  (en debye), se calcula un parámetro polar adimensional  $\delta$ , que se emplea luego para estimar el diámetro de colisión  $\sigma$  y la energía característica  $\epsilon/\kappa$  para cada uno de los dos compuestos:

$$\delta = \frac{1940\mu^2}{\tilde{V}_b T_b} \quad \sigma = \left( \frac{1.585\tilde{V}_b}{1 + 1.3\delta^2} \right)^{1/3} \quad \frac{\epsilon}{\kappa} = 1.18(1 + 1.3\delta^2)T_b$$

para luego calcular los parámetros combinados:

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{0.5} \quad \sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad \frac{\epsilon_{AB}}{\kappa} = \left( \frac{\epsilon_A}{\kappa} \cdot \frac{\epsilon_B}{\kappa} \right)^{0.5}$$

La integral de colisión lleva una contribución adicional:

$$\Omega_{\mathcal{D}} = \Omega_{\mathcal{D}}(\text{tabulada}) + \frac{0.19\delta_{AB}^2}{T^*}$$

donde  $\Omega_{\mathcal{D}}(\text{tabulada})$  es el valor obtenido de la Tabla 4 empleando el mismo valor de  $T^* = T / (\epsilon_{AB} / \kappa)$ .

#### DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A BAJA PRESIÓN MÉTODO DE FULLER

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{0.5} \left[ (\Sigma V_A)^{1/3} + (\Sigma V_B)^{1/3} \right]^2}$$

Los valores de  $\Sigma V$  para algunas moléculas simples se obtienen directamente de la Tabla 5; para otros compuestos deben estimarse por contribución de grupos empleando los valores de la Tabla 6.

**Tabla 5. Volúmenes moleculares de difusión para algunas moléculas simples (método de Fuller)**

MOLÉCULA	$\Sigma V$	MOLÉCULA	$\Sigma V$	MOLÉCULA	$\Sigma V$	MOLÉCULA	$\Sigma V$
H <sub>2</sub>	6.12	He	2.67	CO	18.0	Cl <sub>2</sub>	38.4
D <sub>2</sub>	6.84	Ne	5.98	CO <sub>2</sub>	26.9	Br <sub>2</sub>	69.0
N <sub>2</sub>	18.5	Ar	16.2	N <sub>2</sub> O	35.9	SO <sub>2</sub>	41.8
O <sub>2</sub>	16.3	Kr	24.5	NH <sub>3</sub>	20.7	SF <sub>6</sub>	71.3
Aire	19.7	Xe	32.7	H <sub>2</sub> O	13.1	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	114.8

**Tabla 6 Contribuciones de grupo para volúmenes moleculares de difusión (método de Fuller)**

ÁTOMO	v	ÁTOMO	v	ÁTOMO	v	ÁTOMO	v
C	15.9	H	2.31	O	6.11	N	4.54
F	14.7	Cl	21.0	Br	21.9	I	29.8
S	22.9	Cierre de anillo					-18.3

#### DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A BAJA PRESIÓN EXTRAPOLACIÓN DE HIRSCHFELDER

Se emplea para estimar la difusividad a una cierta temperatura  $T_2$  y presión  $P_2$  cuando ya se tiene como dato la difusividad a otra temperatura  $T_1$  y presión  $P_1$  conocidas.

$$\mathcal{D}_{AB@T_2,P_2} = \mathcal{D}_{AB@T_1,P_1} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{1.5} \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$

ando el rango de temperatura es grande, se necesita incluir también un factor adicional relacionando las integrales de colisión a ambas temperaturas:

$$\mathcal{D}_{AB@T_2,P_2} = \mathcal{D}_{AB@T_1,P_1} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{1.5} \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{\Omega_{\mathcal{D}@T_1}}{\Omega_{\mathcal{D}@T_2}} \right)$$

#### DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A BAJA PRESIÓN MÉTODO DE WILKE PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTE

Para verdaderas mezclas multicomponente, la difusividad de un componente en la mezcla depende de las difusividades de todos los pares de componentes. El método de Wilke da resultados aproximados pero satisfactorios. La difusividad del componente 1 en la mezcla está dado por:

$$\mathcal{D}_{1-m} = \frac{1}{y'_2 / \mathcal{D}_{1-2} + y'_3 / \mathcal{D}_{1-3} + \dots + y'_n / \mathcal{D}_{1-n}}$$

con ecuaciones similares para los demás componentes de la mezcla. Las fracciones mol de cada componente que se emplean en la ecuación son las fracciones equivalentes en base libre del componente 1, y están dadas por:

$$y'_i = \frac{y_i}{y_2 + y_3 + \dots + y_n} = \frac{y_i}{1 - y_1}$$

#### DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A ALTA PRESIÓN INTRODUCCIÓN

No existe un valor específico de presión a partir del cual se considere "alta". Normalmente los métodos para gases a baja presión comienzan a mostrar desviaciones significativas a presiones de 10 atmósferas o mayores. A diferencia de los gases a baja presión, la difusividad sí depende de la composición cuando la presión es alta.

Los métodos para gases a alta presión generalmente requieren de datos a la misma temperatura del sistema pero a baja presión (indicado aquí con un asterisco \*). Esta baja presión suele ser 1 bar ó 1 atm, aunque puede ser otra presión siempre y cuando sea baja presión.

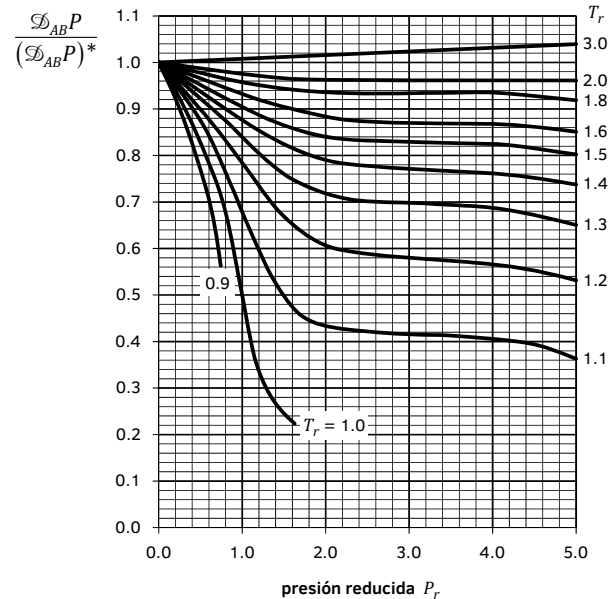
Normalmente las propiedades reducidas se calculan empleando las propiedades pseudocríticas de la mezcla, obtenidas con la fracción mol y la propiedad crítica correspondiente de cada componente puro:

$$T_{c,AB} = y_A T_{c,A} + y_B T_{c,B} \quad T_r = T / T_{c,AB}$$

$$P_{c,AB} = y_A P_{c,A} + y_B P_{c,B} \quad P_r = P / P_{c,AB}$$

#### DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A ALTA PRESIÓN MÉTODO DE ESTADOS CORRESPONDIENTES DE TAKAHASHI

La relación entre el producto  $\mathcal{D}_{AB}P$  y su correspondiente valor a baja presión  $(\mathcal{D}_{AB}P)^*$  está dado en función de las condiciones reducidas de acuerdo a la Figura 1.



**Figura 1. Correlación de estados correspondientes de Takahashi (Adaptado de Reid et al., 1987).**

**DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A ALTA PRESIÓN**  
MÉTODO DE RIAZI Y WHITSON

$$\frac{\rho \mathcal{D}_{AB}}{(\rho \mathcal{D}_{AB})^*} = 1.07 \left( \frac{\mu}{\mu^*} \right)^{b+cP_r}$$

Para calcular la presión reducida  $P_r$  se emplea la presión pseudocrítica de la mezcla, mientras que  $b$  y  $c$  son funciones del factor acéntrico de la mezcla  $\omega_{AB}$ :

$$b = -0.38\omega_{AB} - 0.27 \quad c = 0.1\omega_{AB} - 0.05$$

Este método no se debe usar para estimar difusividades a baja presión porque no predice el valor correcto de difusividad. Otra dificultad que presenta es que la viscosidad  $\mu$  y la viscosidad a baja presión  $\mu^*$  generalmente dependen también de la composición.

**DIFUSIVIDAD EN FASE GASEOSA A ALTA PRESIÓN**  
MÉTODO DE HE Y YU

$$\mathcal{D}_{AB} = 1 \times 10^{-5} \alpha \left( \frac{T}{M_A} \right)^{0.5} \exp \left( \frac{-0.3887\rho_{B,r}}{1 - 0.23\rho_{B,r}} \right)$$

donde  $\alpha$  es un factor que depende únicamente de las propiedades del solvente:

$$\alpha = 14.882 + 5.908 \times 10^{-3} \left( \frac{T_{c,B} V_{c,B}}{M_B} \right) + 2.0821 \times 10^{-6} \left( \frac{T_{c,B} V_{c,B}}{M_B} \right)^2$$

y la densidad reducida del solvente está dada por  $\rho_{B,r} = \rho_B / \rho_{B,c}$ , con la densidad del solvente  $\rho_B$  evaluada a la temperatura y presión del sistema. El método original cubre los rangos  $0.66 < T_r < 1.78$  y  $0.22 < \rho_{B,r} < 2.62$ , y probablemente no sea confiable fuera de esos rangos.

**DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA**  
INTRODUCCIÓN

Los modelos para estimar coeficientes de difusión en líquidos no son tan exactos como para gases. En un líquido, la difusividad aumenta cuando aumenta la temperatura, disminuye cuando aumenta el peso molecular, y casi no es afectada por la presión.

La difusividad depende fuertemente de la concentración, por lo que en muchos casos sólo puede estimarse para concentraciones muy bajas, es decir a dilución infinita (indicado con un superíndice cero). Por lo tanto,  $\mathcal{D}_{AB}^0$  representa la difusividad de A a dilución infinita en B; es decir, que cada molécula de A está rodeada prácticamente de B puro.

Ya que pocas veces se puede estimar el efecto de la concentración, desde el punto de vista práctico se asume que la difusividad a dilución infinita aplica para mayores concentraciones, a veces tan altas como 5 ó 10% mol de A en B.

**DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA**  
MODELO DE STOKES-EINSTEIN

El modelo de Stokes-Einstein asume que A es un soluto esférico moviéndose en un solvente B viscoso.

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = \frac{\kappa T}{6\pi\mu_B r_A}$$

donde  $\mu_B$  es la viscosidad del solvente B y  $r_A$  el radio (hipotético) del soluto. **Se debe emplear unidades SI con esta ecuación.**  $\mu_B$  debe estar en Pa·s,  $r_A$  en m, y por cancelación de unidades  $\mathcal{D}_{AB}^0$  estará en m<sup>2</sup>/s.

Este método sólo da resultados confiables para solutos de estructura molecular aproximadamente esférica y alto peso molecular (como es el caso para algunos polímeros y biomoléculas). Para moléculas que no cumplen con estas características, este modelo es de limitada aplicación práctica ya que llega a tener errores muy altos, pero se ha usado como base para desarrollar otras correlaciones.

**DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA**  
MODELO DE WILKE-CHANG

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = 7.4 \times 10^{-11} \frac{(\phi M_B)^{0.5} T}{\mu_B \tilde{V}_{b,A}^{0.6}}$$

donde  $\phi$  es un factor adimensional de asociación del solvente (2.6 para agua, 1.9 para metanol, 1.5 para etanol, y 1.0 si no es un solvente asociado).

El modelo de Wilke-Chang es bastante usado pero en algunos casos puede llegar a tener errores elevados. Este método no debe emplearse cuando el soluto es agua.

**DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA**  
MÉTODO DE TYN Y CALUS

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-11} \left( \frac{\tilde{V}_{b,A}}{\tilde{V}_{b,A}^2} \right)^{1/6} \left( \frac{\mathbb{P}_B}{\mathbb{P}_A} \right)^{0.6} \frac{T}{\mu_B}$$

Al emplear este método, los errores suelen estar por debajo del 10%. El método tiene las siguientes restricciones:

1. No se debe emplear para difusión en solventes viscosos (alrededor de 20 cP o más).
2. Si el solvente es agua, usar los siguientes valores para el volumen molar y el paracoro:  
 $\tilde{V}_{b,B} = \tilde{V}_{b,H_2O} = 18.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$   
 $\mathbb{P}_B = \mathbb{P}_{H_2O} = 52.6 \text{ g}^{1/4} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}^{1/2}$ .
3. Si el soluto es agua, se debe considerar como un dímero y duplicar el volumen molar y el paracoro, por lo que se usa:  
 $\tilde{V}_{b,A} = 2\tilde{V}_{b,H_2O} = 37.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$   
 $\mathbb{P}_A = 2\mathbb{P}_{H_2O} = 105.2 \text{ g}^{1/4} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}^{1/2}$ .
4. Si el soluto es un ácido orgánico y el solvente no es metanol ni butanol, el ácido se debe tratar como un dímero, por lo que  $\tilde{V}_{b,A}$  y  $\mathbb{P}_A$  se deben multiplicar por dos.
5. Para el caso de solutos no polares difundiendo en monoalcoholes, los valores de  $\tilde{V}_{b,B}$  y  $\mathbb{P}_B$  se deben multiplicar por un factor numéricamente igual a  $8\mu_B$  donde  $\mu_B$  es la viscosidad del solvente en cP.

Si se dispone de la tensión superficial de los componentes puros, la ecuación de Tyn y Calus se puede recomodar haciendo uso de la definición del paracoro para llegar a:

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-11} \left( \frac{\tilde{V}_{b,B}^{0.266}}{\tilde{V}_{b,A}^{0.433}} \right) \left( \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{0.15} \frac{T}{\mu_B}$$

Donde la tensión superficial de cada componente debe ser evaluada a la temperatura de ebullición correspondiente.

**DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA**  
MÉTODO DE TYN Y CALUS SIMPLIFICADO

Muchos líquidos orgánicos tienen valores similares de tensión superficial, por lo que su efecto en el paracoro en la ecuación de Tyn y Calus se puede despreciar, simplificándose a:

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-11} \left( \frac{\bar{V}_{b,B}^{0.266}}{\bar{V}_{b,A}^{0.433}} \right) \frac{T}{\mu_B}$$

Esta ecuación no es aplicable si las tensiones superficiales son muy diferentes. Por lo tanto, no se debe usar si uno de los componentes es agua, que tiene una tensión superficial muy elevada.

#### DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA ELECTROLITOS EN AGUA – ECUACIÓN DE NERNST-HASKELL

Cuando una sal se disocia en solución, no es la molécula completa la que se difunde sino los iones individuales. Sin embargo, la fuerte atracción electrostática hace que los iones se difundan con la misma rapidez en proporciones estequiométricas, para mantener la solución eléctricamente neutra.

Para soluciones diluidas de una única sal, en ausencia de un potencial eléctrico, la difusividad está dada por la ecuación de Nernst-Haskell:

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = \frac{RT \left[ \frac{1}{|z_{(+)}|} + \frac{1}{|z_{(-)}|} \right]}{F^2 \left[ \frac{1}{\lambda_{(+)}^0} + \frac{1}{\lambda_{(-)}^0} \right]}$$

donde  $F$  es la constante de Faraday (96500 C/eq),  $z_{(+)}$  y  $z_{(-)}$  son las cargas del catión y del anión (usar valor absoluto), y  $\lambda_{(+)}^0$  y  $\lambda_{(-)}^0$  son las conductancias iónicas límite (a concentración cero) del catión y del anión, en  $(A/cm^2)/(V/cm)(eq/cm^3) = cm^2/\Omega \cdot eq$ .

La Tabla 7 lista la conductancia iónica límite a 25°C para varios iones. Para otras temperaturas, la conductancia iónica límite debe multiplicarse por un factor de  $[1 + a(T - 25)]$  donde la temperatura está en °C y  $a = 0.0139$  para  $H^+$ ,  $a = 0.018$  para  $OH^-$  y  $a = 0.02$  para todos los demás iones.

Tabla 7. Conductancias iónicas límite (en  $cm^2/\Omega \cdot eq$ ) a 25°C

CATIONES			
ión	$\lambda_{(+)}^0$	ión	$\lambda_{(+)}^0$
$H^+$	349.8	$Mg^{2+}$	53.1
$D^+$	243.6	$Ca^{2+}$	59.5
$Li^+$	38.7	$Ba^{2+}$	63.9
$Na^+$	50.1	$Cu^{2+}$	55.0
$K^+$	73.5	$Co^{2+}$	53.0
$Ag^+$	61.9	$Zn^{2+}$	52.8
$NH_4^+$	73.5	$Pb^{2+}$	71.0
		$Ti^+$	74.7
		$Hg^{2+}$	53.0
		$Ni^{2+}$	50.0
		$Fe^{2+}$	54.0
		$Fe^{3+}$	68.0
		$Al^{3+}$	61.0
		$Cr^{3+}$	67.0
ANIONES			
ión	$\lambda_{(-)}^0$	ión	$\lambda_{(-)}^0$
$OH^-$	198.6	$NO_2^-$	71.8
$F^-$	54.4	$NO_3^-$	71.4
$Cl^-$	76.4	$HSO_3^-$	50.0
$Br^-$	78.1	$HSO_4^-$	50.0
$I^-$	76.8	$PO_4^{3-}$	69.0
$ClO_3^-$	64.6	$HPO_4^{2-}$	57.0
$ClO_4^-$	67.9	$H_2PO_4^-$	33.0
		$CrO_4^{2-}$	85.0
		$HCO_3^-$	44.5
		$CO_3^{2-}$	72.0
		$CN^-$	78.0
		$HCOO^-$	54.6
		$CH_3COO^-$	40.9
		$C_6H_5COO^-$	32.4

Adaptado de: Dean, "Lange: Manual de Química", McGraw-Hill.

#### DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA

##### ELECTROLITOS EN AGUA – CON BASE EN DIFUSIVIDADES IÓNICAS

La difusividad del compuesto iónico se puede estimar a partir de las difusividades de los iones individuales:

$$\mathcal{D}_{AB}^0 = \frac{\left( \frac{|z_{(+)}|}{\mathcal{D}_{(+)}^0} + \frac{|z_{(-)}|}{\mathcal{D}_{(-)}^0} \right)^{-1}}$$

donde  $z_{(+)}$  y  $z_{(-)}$  son las cargas del catión y del anión (usar valor absoluto) y  $\mathcal{D}_{(+)}^0$  y  $\mathcal{D}_{(-)}^0$  son las difusividades en agua de los iones individuales (Tabla 7).

Tabla 7. Difusividades de iones (en  $cm^2/s$ ) en agua a 25°C

CATIONES	$\mathcal{D}_{(+)}^0$	ANIONES	$\mathcal{D}_{(-)}^0$
$H^+$	$9.31 \times 10^{-5}$	$OH^-$	$5.28 \times 10^{-5}$
$Li^+$	$1.03 \times 10^{-5}$	$F^-$	$1.47 \times 10^{-5}$
$Na^+$	$1.33 \times 10^{-5}$	$Cl^-$	$2.03 \times 10^{-5}$
$K^+$	$1.96 \times 10^{-5}$	$Br^-$	$2.08 \times 10^{-5}$
$Rb^+$	$2.07 \times 10^{-5}$	$I^-$	$2.05 \times 10^{-5}$
$Cs^+$	$2.06 \times 10^{-5}$	$NO_3^-$	$1.90 \times 10^{-5}$
$Ag^+$	$1.65 \times 10^{-5}$	$CH_3COO^-$	$1.09 \times 10^{-5}$
$NH_4^+$	$1.96 \times 10^{-5}$	$CH_3CH_2COO^-$	$9.5 \times 10^{-6}$
$Mg^{2+}$	$7.1 \times 10^{-6}$	$SO_4^{2-}$	$1.06 \times 10^{-5}$
$Ca^{2+}$	$7.9 \times 10^{-6}$	$CO_3^{2-}$	$9.2 \times 10^{-6}$
$La^{3+}$	$6.2 \times 10^{-6}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$9.8 \times 10^{-6}$

Fuente: Cussler (1997).

#### DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A DILUCIÓN INFINITA POLÍMEROS EN SOLUCIÓN

Se tiene poca información sobre difusividades de polímeros en solución ya que depende de múltiples factores, pero en general la difusividad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular.

$$\mathcal{D}_{AB} \propto \frac{1}{\sqrt{M_A}}$$

#### DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A ALTA CONCENTRACIÓN INTRODUCCIÓN

Cuando la concentración de soluto aumenta, la difusividad se desvía del valor a dilución infinita porque además de las interacciones moleculares soluto-solvente, se vuelven también importantes las interacciones soluto-soluto. En muchos casos, se requiere un factor de corrección:

$$\left( 1 + \frac{\partial(\ln \gamma_A)}{\partial(\ln x_A)} \right)$$

donde  $\gamma_A$  es el coeficiente de actividad del componente A y  $x_A$  es la fracción mol del componente A en la mezcla líquida.

La aplicación de factores de corrección este tipo para estimar difusividades a alta concentración depende de la disponibilidad de datos o de un modelo adecuado para estimar el coeficiente de actividad  $\gamma$  (por ejemplo, van Laar, Margules, Wilson, NRTL, UNIFAC, etcétera).

#### DIFUSIVIDAD EN FASE LÍQUIDA A ALTA CONCENTRACIÓN MÉTODO DE VIGNES

Este método sólo es aplicable para líquidos que no presenten asociación molecular y que formen soluciones líquidas ideales.

$$\mathcal{D}_{AB} = \left( \mathcal{D}_{AB}^0 \right)^{x_B} \left( \mathcal{D}_{BA}^0 \right)^{x_A}$$

## DIFUSIVIDAD EN FASE SÓLIDA

No se tienen modelos adecuados y en la mayoría de los casos hay que usar valores experimentales. El método descrito a continuación se puede emplear para estimaciones burdas de difusividades en metales:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 e^{-\Delta H_0 / RT}$$

donde  $\mathcal{D}_0$  y  $\Delta H_0$  son parámetros empíricos que se pueden estimar de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\mathcal{D}_0 = a_0^2 v e^{-\beta \Delta H_f / RT_f}$$
$$v = \left( \frac{\Delta H_0}{2a_0^2 M} \right)^{1/2} \quad \Delta H_0 = \left( 36 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right) T_f$$

donde  $a_0$  es el espacio entre átomos (estimado por cristalografía),  $T_f$  es la temperatura del punto de fusión,  $\Delta H_f$  es la entalpía de fusión y  $\beta$  es un parámetro empírico aproximadamente igual a 0.4.

## FUENTES CONSULTADAS

- Bird, Stewart y Lightfoot (2002). "Transport Phenomena". 2ª ed., Wiley.
- Cussler (1997). "Diffusion: Mass Transfer in Engineering Systems". Cambridge University Press.
- Dean (1989). "Lange: Manual de Química". 13ª ed., McGraw-Hill.
- Reid, Prausnitz y O'Connell (2000). "The Properties of Gases and Liquids". 5ª ed., McGraw-Hill.
- Reid, Prausnitz y Sherwood (1987). "The Properties of Gases and Liquids". 4ª ed., McGraw-Hill.
- Perry (2004). "Manual del Ingeniero Químico". 7ª ed., McGraw-Hill.
- Welty, Rorrer y Foster (2013). "Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer", Wiley.
- Welty, Wicks y Wilson (1997). "Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa", Limusa.

## LA LETRA PEQUEÑA

EL ÚNICO PROPÓSITO DE ESTE DOCUMENTO ES SERVIR COMO RECURSO DIDÁCTICO; SU USO DEBE SER EXCLUSIVAMENTE ACADÉMICO. PARTES DE ESTE DOCUMENTO PUEDEN ESTAR SUJETAS A RESTRICCIONES POR DERECHOS DE AUTOR EN ALGUNOS PAÍSES.

ALGUNOS DE LOS MÉTODOS HAN SIDO ADAPTADOS PARA EMPLEAR CONSISTENTEMENTE SIMBOLOGÍA Y/O SISTEMA DE UNIDADES, PARA FACILITAR LA APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS, O PARA CONCILIAR EN LO POSIBLE DISCREPANCIAS ENTRE LAS DIVERSAS FUENTES CONSULTADAS.

NO SE DA NINGUNA GARANTÍA, EXPLÍCITA O IMPLÍCITA, SOBRE LA EXACTITUD DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO, POR LO QUE NO SE RECOMIENDA SU USO EN LA PREPARACIÓN DE DISEÑOS FINALES DE EQUIPOS INDUSTRIALES, PROCESOS QUÍMICOS, O SISTEMAS DE VIAJE A TRAVÉS DEL TIEMPO. EN ESTOS CASOS, SE RECOMIENDA CONSULTAR LAS FUENTES BIBLIOGRÁFICAS ORIGINALES.